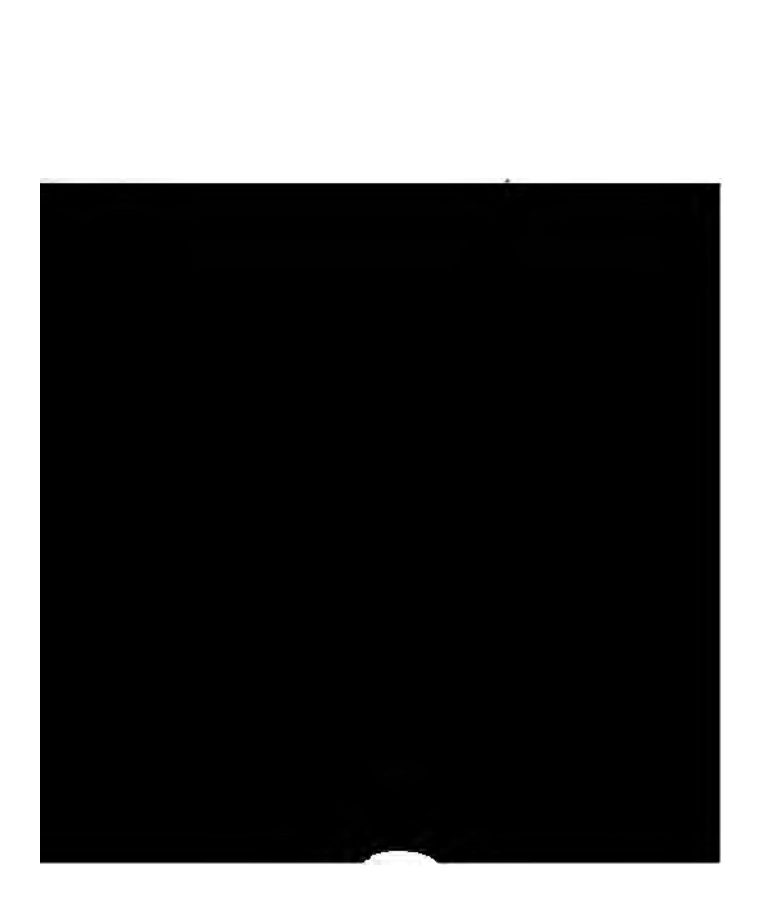






# Handbuch

der

# analytischen Chemie

von

Heinrich Rose.

**ZWEITER BAND.**

Die Lehre von den quantitativen chemisch-analytischen Untersuchungen.




*Vierte Auflage.*

**Berlin, 1838.**

Bei Ernst Siegfried Mittler.



# Inhalt.

Der zweite Band dieses Werkes enthält eine Beschreibung der Methòden, nach welchen die Bestandtheile in zusammengesetzten Substanzen von einander getrennt, und ihrer Menge nach bestimmt werden können, wenn die qualitative Zusammensetzung schon gefunden ist.

Die Beschreibung der Methoden, nach welchen die quantitative Bestimmung der Substanzen geschieht, ist so geordnet, dafs die Körper, die man Basen nennt, den Anfang machen, und dafs dann diejenigen folgen, welche in ihren Verbindungen saure Eigenschaften zeigen. Bei dem Kalium ist die quantitative Bestimmung des Kali's beschrieben worden; bei dem darauf folgenden Natrium nicht nur die des Natrons, sondern es sind hierbei auch Methoden angeführt, nach welchen dasselbe vom Kali quantitativ getrennt wird; und so findet man in der ganzen Reihe der einfachen Körper zuerst die Art und Weise angegeben, wie die quantitative Bestimmung derselben geschieht, und dann folgen hinter einander die Methoden, nach welchen sie in ihren Verbindungen von allen vorhergehenden getrennt werden. Bei dieser Anordnung wird man ohne Schwierigkeit sogleich alle Methoden auffinden können, die man bei einer vorkommenden quantitativen Analyse nachzuschlagen wünscht. Das Auffinden wird noch mehr durch das Register erleichtert, welches diesem Bande zugefügt worden ist.

# I. Kalium.

**Bestimmung des Kaliums und des Kali's** Man bestimmt die Quantität des Kaliums oder des K in einer zu untersuchenden Substanz, wenn es von ner andern Base getrennt werden soll, in den mei Fällen als schwefelsaures oder kohlensaures Kali, auch als Chlorkalium, und berechnet aus dem Gewi dieser Salze die Menge des Kaliums oder des Kali's n den Tabellen, welche am Ende dieses Theils dem W hinzugefügt sind.

Ist das Kali als schwefelsaures Kali in einer A sung enthalten, so dampft man diese bei gelinder H bis zur Trocknifs ab; der erhaltene Rückstand wird auf geglüht und gewogen. Das Abdampfen geschieht besten in einer Platinschale; nur in Ermangelung de ben, oder auch, wenn in der Flüssigkeit Salpeters und Chlorwasserstoffsäure zusammen enthalten sind, dient man sich dazu einer Porcellanschale. Die troc Masse wird aus der Abdampfschale so gut wie mög mit Hülfe eines Platinspatels, in eine kleine, tarirte tinschale, oder in einen Platintiegel gebracht. D nichts im Gefäfse zurückbleiben kann, spült man es r mit Wasser aus, und giefst dieses ebenfalls in die kl Platinschale oder in den Platintiegel; darauf dampft das Ganze vorsichtig ab und glüht den Rückstand.

Das schwefelsaure Kali mufs indessen vor dem hen ziemlich lange in einer stärkeren Hitze erhalten den, damit es beim Glühen nicht decrepitire, wodurch bedeutender Verlust entstehen kann. War in der A sung ein Ueberschufs von Schwefelsäure, so erhält nach dem Abdampfen zweifach schwefelsaures Kali, beim Glühen im Platintiegel den Ueberschufs der Sch felsäure sehr schwierig vollständig verliert. Um es le und vollständig in neutrales schwefelsaures Kali zu

wandeln, mufs man es, nach Berzelius Vorschrift, gelinde glühen, darauf in den Platintiegel ein kleines Stückchen trocknes kohlensaures Ammoniak auf einem kleinen Platinblech so hineinlegen, dafs der Deckel des Tiegels dasselbe lose bedeckt, und dann eine starke Glühhitze anwenden. Der Ueberschufs der Schwefelsäure im zweifach schwefelsauren Kali entweicht leicht in einer Atmosphäre von kohlensaurem Ammoniak, und es bleibt neutrales schwefelsaures Kali zurück; die Masse, die früher leicht schmolz, ist nun aufserordentlich schwer schmelzbar.

Ist in der Flüssigkeit das Kalium als Chlorkalium enthalten, so dampft man dieselbe ebenfalls zur Trocknifs ab, und erhitzt die trockne Masse bis zum anfangenden Glühen in einem kleinen, tarirten Platintiegel. Es ist dabei sehr nothwendig, den Deckel auf den Platintiegel zu setzen, weil durch's Glühen beim Zutritt der Luft etwas Chlorkalium verflüchtigt werden könnte.

Ist in der Flüssigkeit blofs kohlensaures Kali enthalten, so kann man dieselbe ebenfalls abdampfen, und das kohlensaure Kali im Platintiegel glühen. Da aber das kohlensaure Kali sehr leicht Feuchtigkeit aus der Luft anzieht, so läfst es sich nach dem Glühen schwer mit gehöriger Sicherheit wägen. Es ist daher besser, zu der Flüssigkeit vor dem Abdampfen Chlorwasserstoffsäure zu setzen, und dann aus dem erhaltenen Chlorkalium die Menge des kohlensauren Kali's nach den Tabellen zu berechnen. Man kann auch erst das zur Trocknifs abgedampfte und geglühte kohlensaure Kali wägen, dann noch dasselbe im Platintiegel mit Chlorwasserstoffsäure behandeln, und darauf das Ganze sehr vorsichtig bis zur Trocknifs abdampfen und glühen, um aus dem erhaltenen Chlorkalium die Menge des kohlensauren Kali's zu berichtigen. Diese Methode erfordert aber sehr viel Behutsamkeit; es mufs die Chlorwasserstoffsäure zu dem kohlensauren Kali in den kleinsten Mengen gesetzt werden, damit durch das Entweichen der Kohlensäure kein starkes Sprützen ver-

ursacht wird, wodurch ein bedeutender Verlust entste
kann. Während des Hinzusetzens der Säure mufs
Tiegel mit einem Uhrglase oder mit einer anderen c
caven Glasplatte bedeckt werden, damit durch's Sprü
nichts verloren geht. Nach der Sättigung spült man
Glasplatte ab, und dampft die Flüssigkeit vorsichtig
zur Trocknifs ab.

Ist das Kali in der Flüssigkeit an Salpetersäure
bunden, so dampft man die Auflösung ebenfalls bis
Trocknifs ab, und setzt dann die trockne Masse ei
mäfsigen Hitze, welche die des kochenden Wassers ni
sehr übersteigen darf, so lange aus, bis man das Gewi
derselben dadurch nicht mehr verändert findet. Man m
das salpetersaure Kali nicht bis zum Schmelzen erhitz
weil es durch zu langes Schmelzen zum Theil zers
werden kann. Enthält das salpetersaure Kali Spuren v
organischen Substanzen, so erfolgt dadurch die Zersetzu
eines Theils der Salpetersäure mit Detonationen, wodu
leicht etwas von der Masse verloren gehen kann.

Ist das Kali an eine andere Säure gebunden, so
stimmt man die Quantität desselben nach Methoden,
in der Folge umständlich werden beschrieben werd
Nur die Methode soll hier noch angeführt werden, d
selbe quantitativ zu bestimmen, wenn es an Säuren
bunden ist, die für sich in Spiritus auflöslich sind, v
dies bei den meisten derselben der Fall ist. Man l
dann die kalihaltige Verbindung in Wasser auf, setzt d
auf eine Auflösung von Platinchlorid im Ueberschufs hin
und dampft das Ganze sehr vorsichtig beinahe bis z
Trocknifs ab. Es scheidet sich schon beim Zusatz d
Platinchloridauflösung das schwerlösliche Kaliumplat
chlorid ab; doch wenn die Auflösung zu verdünnt ist,
geschieht dies erst während des Abdampfens der Flüss
keit. Die beinahe trockne Masse wird mit Spiritus, od
wenn die Flüssigkeit durch das Abdampfen bis zu ein
geringeren Volumen gebracht ist, mit Alkohol übergoss

Das im Spiritus unlösliche Kaliumplatinchlorid filtrirt man auf einem gewogenen Filtrum, süfst es mit Spiritus aus und trocknet es vorsichtig; darauf berechnet man aus dem Gewichte desselben die Menge des Kali's. Ist die zu untersuchende kalihaltige Substanz in Spiritus oder Alkohol auflöslich, so kann man gleich zu der spirituösen Auflösung eine spirituöse Auflösung von Platinchlorid setzen, das dadurch gefällte Kaliumplatinchlorid abfiltriren und mit Spiritus aussüfsen. — In der vom Kaliumplatinchlorid abfiltrirten spirituösen Flüssigkeit ist die Säure aufgelöst, mit welcher das Kali verbunden war.

Wenn die Menge des Kali's in der zu untersuchenden Verbindung, und daher die des erhaltenen Kaliumplatinchlorids nur gering ist, und das Gewicht von letzterem das mehrerer Centigrammen nicht übersteigt, so ist es nicht nöthig, dasselbe auf einem gewogenen Filtrum zu filtriren. Man kann dazu ein nicht gewogenes Filtrum anwenden, das aber nicht zu grofs sein mufs. Man glüht nach dem Aussüfsen mit Spiritus das Salz, aber mit Vorsicht, weil beim unvorsichtigen Glühen leicht mit den Dämpfen des Chlors etwas vom unzersetzten Salze und selbst etwas metallisches Platin entweichen kann. Man legt das Salz, ins Filtrum eingewickelt, in den Platintiegel, und erhitzt denselben mit ganz aufgelegtem Deckel lange Zeit mäfsig, wobei das Filtrum langsam verkohlt, und das Salz zersetzt wird, ohne dafs etwas davon mechanisch fortgerissen wird. Dann verbrennt man bei stärkerer Hitze bei geöffnetem Deckel die Kohle des Filtrums zu Asche, und übergiefst im Platintiegel den geglühten Rückstand mit Wasser, welches das Chlorkalium auflöst und fein zertheiltes Platin ungelöst zurückläfst, das wegen seiner grofsen specifischen Schwere sich leicht zu Boden setzt. Es wird so oft mit Wasser ausgesüfst, bis die abgegossene Flüssigkeit nicht mehr die Auflösung des salpetersauren Silberoxyds trübt. Das Platin wird darauf getrocknet, geglüht und gewogen, worauf man aus der Menge des-

selben die Menge des Kaliums oder des Kali's nach
Tabellen berechnet.

Man mufs sich indefs hüten diese Methode anzuw
den, wenn die Menge des erhaltenen Kaliumplatinchlor
einen oder selbst einige Decigrammen beträgt. Man
hält in diesem Falle entweder ein nicht richtiges, o
nur bei grofser Sorgfalt und Vorsicht ein richtiges Res
tat. Beim Glühen schmilzt das Chlorkalium und bede
die Kohle des Filtrums so, dafs sie später nach Oeffn
des Platindeckels nicht zu Asche verbrannt werden ka
was selbst dann schwer ist, wenn man durch Wasser
gröfsten Theil des Chlorkaliums aufgelöst, den Rücksta
getrocknet und darauf geglüht hat.

## II. Natrium.

**Bestimmung des Natriums und des Natro**
— Ist Natrium als ein Natronsalz oder als Chlornatri
in einer Flüssigkeit enthalten, in welcher sich weiter ke
andere Substanz befindet, die von ihm getrennt wer
soll, so bestimmt man es auf dieselbe Weise, wie es b
Kalium gezeigt ist. Beim Glühen des einfach schwefels
ren Natrons hat man nicht leicht ein Decrepitiren zu
fürchten. Wenn es einen Ueberschufs von Schwefelsä
enthält, so wird es eben so mit kohlensaurem Ammon
behandelt, wie das Kalisalz, um es in ein neutrales S
zu verwandeln. — Das Chlornatrium darf, eben so
das Chlorkalium, nicht stark geglüht werden, weil s
sonst etwas davon verflüchtigen könnte, doch ist
Chlornatrium minder flüchtig als das Chlorkalium. —
man das Natron als kohlensaures Natron zu bestimm
so kann dies leichter geschehen, als wie mit dem kohl
sauren Kali, weil es nicht so schnell und leicht Feuch
keit anzieht; es ist indessen gut, das kohlensaure Nat
im gewogenen Platintiegel so lange zu glühen, bis es
schmolzen ist. — Von Säuren, die für sich im Spiri

auflöslich sind, kann das Natron nicht auf die Weise, wie das Kali, von denselben durch Platinchlorid getrennt werden, da das Natriumplatinchlorid im Spiritus auflöslich ist.

Trennung des Natrons vom Kali. — Wenn Natron in einer Flüssigkeit mit Kali zusammen enthalten ist, so geschieht die quantitative Trennung beider auf folgende Weise: Man verwandelt beide Salze in Chlormetalle, und dampft die Auflösung bis zur Trocknifs ab; darauf bringt man die abgedampften Chlormetalle in einen tarirten Platintiegel, erhitzt sie bis zum anfangenden Glühen und wägt sie. Das erhaltene Salz wird dann mit dem 3¼fachen seines Gewichtes an krystallisirtem Natriumplatinchlorid vermischt, welche Menge gerade hinreichend ist, um die zu untersuchende Salzmasse, wenn sie nur aus Chlorkalium bestände, in Kaliumplatinchlorid zu verwandeln. In Ermangelung des Natriumplatinchlorids nimmt man eine Auflösung von Platinchlorid, zu welcher man etwas, aber nicht zu viel, Chlornatrium gesetzt hat, was ganz dieselben Dienste leistet. Das Gemenge wird mit sehr wenigem Wasser aufgelöst, und bei sehr gelinder Wärme in einer Platin- oder Porcellanschale beinahe bis zur Trocknifs abgedampft; darauf behandelt man es mit Spiritus, der ungefähr 60 Procent Alkohol enthält, wodurch Chlornatrium und überschüssig zugesetztes Natriumplatinchlorid aufgelöst werden. Das gebildete Kaliumplatinchlorid bleibt unaufgelöst zurück, es wird auf einem gewogenen Filtrum filtrirt und mit Spiritus ausgesüfst; dann mufs es noch so lange bei sehr gelinder Hitze getrocknet werden, bis man bei wiederholter Wägung keine Verringerung des Gewichtes mehr bemerkt. Aus dem Gewichte des erhaltenen Kaliumplatinchlorids berechnet man die Menge des Chlorkaliums, das in dem zu untersuchenden Salzgemenge enthalten war. Die Menge des Chlornatriums findet man, wenn man das Gewicht des Chlorkaliums von dem der beiden Chlormetalle abzieht. — Statt

Methode kann nicht benutzt werden, we
nur die Menge des Kali's, sondern auch
unmittelbar, und letzteres nicht aus dem V
men will. In diesem Falle kann zur Fällu
ur eine Platinchloridauflösung angewandt w
dem Zusatze derselben dampft man vorsich
Trocknifs ab, übergiefst die Masse mit Al
ennt das Kaliumplatinchlorid durch's Filtru
filtrirten Flüssigkeit setzt man etwas Chl
äure, verdünnt sie mit Wasser, und verj
n Theil des Spiritus durch gelindes Erwärm
man das zu der Auflösung überschüssig
tinchlorid vorsichtig durch einen Strom v
sserstoffgas. Man trennt das gefällte Schw
rch's Filtrum und süfst es schnell mit kalt
; die filtrirte Flüssigkeit dampft man vorsi
Trocknifs, erhitzt das erhaltene Chlornatri
fangenden Glühen und wägt es.
atin des überschüssig zugesetzten Platinch
ufser durch Schwefelwasserstoffgas, auch
fernt werden, dafs man nach Trennung
chlorids die Flüssigkeit bis zur Trocknifs
die trockne Masse hinlänglich, aber nicht
wodurch das Platin des Platinchlorids

so müssen sie erst in Chlormetalle verwandelt werden, ehe sie auf die beschriebene Weise von einander getrennt werden können. Wie dies am besten geschieht, wird erst später (siehe Schwefel) beschrieben werden.

Nach Sérullas (Poggendorff's Annal., Bd. XXII. S. 292.) bietet die Ueberchlorsäure und einige überchlorsaure Salze ein bequemes Mittel dar, um Kali vom Natron in Verbindungen zu trennen. Das überchlorsaure Kali ist im Wasser sehr schwerlöslich und im Alkohol unlöslich, während das überchlorsaure Natron sehr leichtlöslich im Wasser und auch im stärksten Alkohol ist, was auch der Fall bei den meisten anderen Verbindungen der Ueberchlorsäure mit den Basen zu sein scheint.

Setzt man Ueberchlorsäure zu einer Auflösung von Kali- und Natronsalzen, so mufs zur Trennung beider Alkalien das Ganze vorsichtig beinahe bis zur Trocknifs abgedampft, und die Masse mit Alkohol behandelt werden, der das überchlorsaure Kali ungelöst zurückläfst, das überchlorsaure Natron indessen, und die Säure, die vorher mit den beiden Alkalien verbunden war, auflöst.

Sind beide Alkalien als Chlormetalle in einer wäfsrigen Auflösung enthalten, so bedient man sich zur Trennung beider des überchlorsauren Silberoxyds. Man setzt eine wäfsrige Auflösung dieses Salzes im Uebermaafs zu der Auflösung der Chlormetalle. Das erhaltene Chlorsilber wird abfiltrirt und vollständig mit heifsem Wasser ausgewaschen, damit alles überchlorsaure Kali vollständig aufgelöst bleibt. Man kann die Menge des erhaltenen Chlorsilbers bestimmen, um die Menge des Chlors zu erhalten, welche mit den alkalischen Metallen verbunden war. Die vom Chlorsilber abfiltrirte Flüssigkeit wird bis zur Trocknifs abgedunstet, und die trockne Masse mit starkem Alkohol behandelt, welcher das überchlorsaure Natron und den Ueberschufs des hinzugesetzten überchlorsauren Silberoxyds auflöst, das überchlorsaure Kali hingegen ungelöst zurückläfst, das mit Alkohol ausgewaschen

des Natriumplatinchlorids kann man sich des Platinch
rids bedienen, doch nicht mit gleich gutem Erfolge, w
dieses mehr geneigt ist, von Alkohol zersetzt zu werd
Wenn indessen die Menge des Chlornatriums gegen
des Chlorkaliums ziemlich bedeutend ist, so kann s
gut eine Auflösung von Platinchlorid angewandt werde

Diese Methode kann nicht benutzt werden, we
man nicht nur die Menge des Kali's, sondern auch
des Natrons unmittelbar, und letzteres nicht aus dem V
luste bestimmen will. In diesem Falle kann zur Fällu
des Kali's nur eine Platinchloridauflösung angewandt w
den; nach dem Zusatze derselben dampft man vorsich
bis fast zur Trocknifs ab, übergiefst die Masse mit Alk
hol, und trennt das Kaliumplatinchlorid durch's Filtru
— Zu der filtrirten Flüssigkeit setzt man etwas Chl
wasserstoffsäure, verdünnt sie mit Wasser, und verj
den gröfsten Theil des Spiritus durch gelindes Erwärm
Darauf fällt man das zu der Auflösung überschüssig
gesetzte Platinchlorid vorsichtig durch einen Strom v
Schwefelwasserstoffgas. Man trennt das gefällte Schw
felplatin durch's Filtrum und süfst es schnell mit kalt
Wasser aus; die filtrirte Flüssigkeit dampft man vorsi
tig bis zur Trocknifs, erhitzt das erhaltene Chlornatri
bis zum anfangenden Glühen und wägt es.

Das Platin des überschüssig zugesetzten Platinch
rids kann, aufser durch Schwefelwasserstoffgas, auch
die Art entfernt werden, dafs man nach Trennung d
Kaliumplatinchlorids die Flüssigkeit bis zur Trocknifs a
dampft, und die trockne Masse hinlänglich, aber nicht
stark, glüht, wodurch das Platin des Platinchlorids red
cirt wird. Die geglühte Masse wird mit Wasser beha
delt, welche das Chlornatrium auflöst und das reduci
Platin zurückläfst, welches durch Filtration getrennt wi
Die Auflösung des Chlornatriums wird zur Trocknifs a
gedampft.

Hat man Kali und Natron als schwefelsaure Salz

hitzen leicht entfernt werden, weil es kein zweifach schwefelsaures Lithion giebt. — Da Chlorlithium leicht an der Luft zerfliefst, und sich deshalb nicht mit Genauigkeit wägen läfst, so ist es gut, dasselbe in schwefelsaures Lithion zu verwandeln. Will man es als Chlorlithium wägen, so darf man es vor dem Wägen nicht zu stark glühen, weil etwas davon sich durch's Glühen verflüchtigen kann. Es ist zwar weniger flüchtig als Chlorkalium, doch flüchtiger als Chlornatrium.

Wenn indessen die Menge des Lithions in einer Flüssigkeit sehr gering ist, und auch noch Natron und Kali darin enthalten sind, so wird das Lithion, nach Berzelius (Poggendorff's Annal., Bd. IV. S. 246.), auf eine besondere Weise quantitativ bestimmt. Man setzt zu der Flüssigkeit etwas reine Phosphorsäure und reines kohlensaures Natron, so dafs letzteres im Ueberschusse zugegen ist; darauf dampft man sie bis zur Trocknifs ab. Während des Verdunstens fängt die Flüssigkeit an, bei einem gewissen Grade der Concentration, trübe zu werden, und nach völliger Eintrocknung des Salzes bleibt bei Auflösung in kaltem Wasser ein weifses Pulver zurück, welches in der an phosphorsaurem Natron reichen Mutterlauge unlöslich ist und langsam in der Flüssigkeit niedersinkt. Es wird darauf mit kaltem Wasser ausgesüfst, doch mufs das Aussüfsen nicht zu lange fortgesetzt werden, weil das Pulver in ganz geringem Grade dadurch aufgelöst wird. Heifses Wasser darf zum Aussüfsen nicht angewandt werden, weil es mehr davon als das kalte auflöst. Dieses Pulver ist das neutrale Doppelsalz von phosphorsaurem Natron und phosphorsaurem Lithion. Nach dem Trocknen wird es geglüht und gewogen, und aus dem Gewichte die Menge des Lithions nach den Tabellen berechnet. — Es ist durchaus nothwendig, dafs in der Flüssigkeit, aus welcher das Lithion auf diese Weise gefällt werden soll, keine andere Basen als Alkalien enthalten sind. Uebrigens mufs man, der

Lithion vom Natron auf die so eben angeführte W
getrennt wird.

## IV. Baryum.

**Bestimmung des Baryums und der Bar erde.** — Wenige Substanzen können mit so großer
nauigkeit, wie die Baryterde, quantitativ bestimmt
von vielen andern getrennt werden. — Man bestin
sie auf die Weise, daß man zu der Auflösung, die
ryterde enthält, so lange verdünnte Schwefelsäure s
als noch ein Niederschlag entsteht. Der Niederschlag
schwefelsaure Baryterde, die im Wasser und in allen
dünnten Säuren vollständig unauflöslich ist. Man s
den Niederschlag aus, glüht ihn schwach, wägt ihn,
berechnet aus dem Gewichte desselben die Menge
Baryterde. Man kann dabei das Filtrum mit zu As
verbrennen, ohne befürchten zu brauchen, daß du
die Kohle etwas schwefelsaure Baryterde reducirt we
Hierbei ist aber zu bemerken, daß es nothwendig
die Flüssigkeit, aus welcher die Baryterde gefällt w
entweder vor, oder auch nach dem Zusatz der Schwe
säure zu erwärmen, und nicht eher zu filtriren, als
der Niederschlag sich vollkommen gesenkt hat, und
überstehende Flüssigkeit vollkommen klar geworden
Man gießt erst diese klare Flüssigkeit durch das Filtr
und übergießt, wenn die rückständige schwefelsaure
ryterde noch mit einer 2 bis 3 Linien hohen Schicht
der Flüssigkeit bedeckt ist, dieselbe mit mehreren L
von heißem Wasser, rührt das Ganze gut um, läßt
schwefelsaure Baryterde sich wieder absetzen, und w
derholt diese Behandlung noch zwei bis drei Mal. W
diese Sorgfalt nicht angewandt wird, so pflegt gewöhnl
die schwefelsaure Baryterde milchicht durch's Filtrum
gehen.

Es läßt sich die Menge der Baryterde auch als k

lensaure Baryterde bestimmen, doch ist diese Methode nicht sehr genau, weil die kohlensaure Baryterde nicht ganz unauflöslich im Wasser ist; es steht daher diese Methode der kurz vorher angeführten sehr nach. Ist man indessen gezwungen, die Menge der Baryterde als kohlensaure Baryterde zu bestimmen, so fällt man sie aus der Flüssigkeit durch eine Auflösung von kohlensaurem Ammoniak. Da aber das gewöhnliche kohlensaure Ammoniak häufig zweifach kohlensaures Ammoniak enthält, und letzteres eine im Wasser noch auflöslichere kohlensaure Baryterde erzeugen würde, so setzt man vorher zu der Auflösung des kohlensauren Ammoniaks ein wenig reines Ammoniak, und erwärmt das Ganze auf der Kapelle. Die erhaltene kohlensaure Baryterde wird mit nicht zu vielem Wasser ausgesüfst; denn in einem Wasser, welches Salze aufgelöst enthält, ist sie wohl unlöslich, aber etwas auflöslich im reinen Wasser. Sie wird darauf getrocknet, geglüht und gewogen. Durch's Glühen verliert sie keine Kohlensäure.

Trennung der Baryterde von den Alkalien. — Hat man in Verbindungen Baryterde von Alkalien zu trennen, so löst man das Ganze in Wasser, oder, sind die Verbindungen darin nicht auflöslich, in einer verdünnten Säure, am besten in Chlorwasserstoffsäure, auf, und fällt aus der Auflösung die Baryterde durch überschüssig hinzugesetzte Schwefelsäure; dann filtrirt man die Flüssigkeit, dampft sie bis zur Trocknifs ab, und bestimmt nun die schwefelsauren Alkalien auf die Weise, wie es oben angegeben ist (S. 2.). — Man mufs nach dem Abdampfen der von der schwefelsauren Baryterde getrennten Flüssigkeit vorsichtig sein, wenn zuletzt die freie Schwefelsäure vom schwefelsauren Alkali verjagt wird, um nichts vom letzteren zu verlieren. Es ist deshalb gut, nicht unnöthiger Weise zu viel Schwefelsäure zur Fällung der Baryterde anzuwenden. Hat man ferner die von der schwefelsauren Baryterde getrennte

Flüssigkeit so weit abgedampft, dafs die freie Schwe
säure anfängt sich als weifse dicke Dämpfe zu verflü
tigen, so mufs, um Sprützen und daher einen Verlust
vermeiden, das Erhitzen sehr vorsichtig geschehen. N
Verjagung der freien Schwefelsäure wendet man etv
kohlensaures Ammoniak an (S. 3.).

## V. Strontium.

**Bestimmung des Strontiums und der Stro
tianerde.** — Die Strontianerde läfst sich nicht so g
wie die Baryterde, durch Schwefelsäure vollständig f
len, da die schwefelsaure Strontianerde nicht ganz unl
lich im Wasser ist. Indessen wenn man Schwefelsä
zu einer aufgelösten Verbindung der Strontianerde mit
ner Säure, die im Spiritus auflöslich ist, setzt, darauf
kohol hinzufügt, und die schwefelsaure Strontianerde
schwachem Spiritus aussüfst, so kann auf diese Weise
schwefelsaure Strontianerde ebenfalls sehr genau bestim
werden, da sie im Spiritus unauflöslich ist.

In sehr vielen Fällen ist man jedoch gezwungen,
Strontianerde durch Schwefelsäure aus einer wäfsrigen A
lösung zu fällen, wenn nämlich noch Salze darin vorh
den, die im Spiritus nicht löslich sind. Obgleich auf di
Weise die Menge der Strontianerde nicht mit einer s
chen Genauigkeit bestimmt werden kann, wie die der
ryterde, so ist dieses Verfahren fast noch besser, als
die Strontianerde durch eine Auflösung von kohlensaur
Ammoniak zu fällen, da auch die kohlensaure Stronti
erde nicht unlöslich im Wasser ist. Will man sie jed
auf diese Weise bestimmen, so setzt man zu der Fl
sigkeit ein Uebermaafs von kohlensaurem Ammoniak,
dem etwas freies Ammoniak gemischt ist, und erwärmt
auf der Kapelle; darauf filtrirt man die erhaltene kohl
saure Strontianerde von der Flüssigkeit ab, süfst sie

und glüht sie. Durch's Glühen verliert sie ihre Kohlensäure nicht.

Ist die Strontianerde, deren Menge man bestimmen will, in einer Flüssigkeit aufgelöst, in welcher sich weiter keine andere Base befindet, so geschieht dies eigentlich am besten so, wie bei den Alkalien. Enthält die Flüssigkeit ammoniakalische Salze, so werden diese durch's Glühen vom Strontianerdesalze verjagt.

Trennung der Strontianerde von der Baryterde. — Von der Baryterde trennt man oft die Strontianerde auf die Weise, dafs man beide in Chlormetalle verwandelt, diese glüht, und darauf, wenn man ihr Gewicht bestimmt hat, mit wasserfreiem Alkohol behandelt, in welchem das Chlorstrontium auflöslich ist. Da es indessen darin nicht sehr leicht auflöslich, und da das wasserfreie Chlorbaryum ohnehin nicht ganz vollkommen im wasserfreien Alkohol unlöslich ist, so ist diese Methode nicht sehr zu empfehlen.

Berzelius hat dagegen folgendes Verfahren angerathen (Poggendorff's Annalen, Bd. I. S. 195.): Man löst beide Erden in überschüssiger Chlorwasserstoffsäure oder Essigsäure auf, und setzt darauf Kieselfluorwasserstoffsäure hinzu, welche die Baryterde fällt; die Strontianerde bleibt als Kieselfluorstrontium durch die freie Säure aufgelöst. Der Niederschlag von Kieselfluorbaryum setzt sich nicht sogleich ab, sondern schlägt sich erst nach einer Weile als kleine microscopische Krystalle nieder; er wird ausgesüfst, auf einem gewogenen Filtrum filtrirt und getrocknet. Aus dem Gewichte des Kieselfluorbaryums berechnet man den Gehalt an Baryterde. — Die vom Kieselfluorbaryum abfiltrirte Flüssigkeit wird nun mit Schwefelsäure versetzt und zur Trocknifs abgedampft; darauf wird die trockne Masse, die aus schwefelsaurer Strontianerde besteht, geglüht und gewogen. Aus dem Gewichte derselben berechnet man dann die Menge der Strontianerde.

**Trennung der Strontianerde von den** [Al-]**kalien.** — Von den Alkalien kann man die Stron[tian-]erde auf die Weise trennen, dafs man sie entweder d[urch] Schwefelsäure als schwefelsaure Strontianerde, oder d[urch] kohlensaures Ammoniak als kohlensaure Strontianerde [nie-]derschlägt. In beiden Fällen wird der Niederschlag au[sge-]süfst, getrocknet, schwach geglüht und gewogen. In [der] vom Niederschlage abfiltrirten Flüssigkeit ist nun [die] ganze Menge des Alkali's enthalten. Hat man die St[ron-]tianerde mit Schwefelsäure gefällt, so dampft man [die] Flüssigkeit mit der Vorsicht, welche S. 15. bei der T[ren-]nung der Baryterde von den Alkalien angegeben ist, [bis] zur Trocknifs ab, und glüht die trockne Masse mit et[was] kohlensaurem Ammoniak, wodurch man das Alkali als [neu-]trales schwefelsaures Salz erhält (S. 2.). — Ist die St[ron-]tianerde durch kohlensaures Ammoniak gefällt worden[, so] wird die abfiltrirte Flüssigkeit bis zur Trocknifs a[bge-]dampft und die trockne Masse geglüht; hierdurch wer[den] die ammoniakalischen Salze verflüchtigt, und das Al[kali] bleibt zurück, verbunden mit der Säure, mit welche[r es] in der Flüssigkeit vor der Trennung von der Stront[ian-]erde verbunden war, wenn dies eine Säure ist, die d[urch] die Hitze in ihren Verbindungen mit Basen nicht zers[etzt] wird. Geschieht dies nicht, so hat man nur nöthig, [nach] der Verjagung der ammoniakalischen Salze zum Rücks[tande] etwas Schwefelsäure zu setzen, wodurch das Alkali in schwefelsaures Salz verwandelt wird, dessen Menge [auf] die Weise bestimmt wird, wie es bei den Alkalien [an-]gegeben ist (S. 2.).

## VI. Calcium.

**Bestimmung des Calciums und der Ka[lk-]erde.** — Die Kalkerde kann, wie die Strontianerde, [als] schwefelsaures Salz bestimmt werden, wenn zu der [Ver-]bindung der Kalkerde mit einer Säure, die im Spir[itus] auflöslich ist, Schwefelsäure und dann Alkohol ges[etzt]

wird, und man darauf die erhaltene schwefelsaure Kalkerde mit Spiritus aussüfst, worin sie unauflöslich ist: sie wird dann geglüht. Aus dem Gewichte derselben berechnet man den Gehalt an Kalkerde.

Enthält indessen die Flüssigkeit, in welcher die Kalkerde bestimmt werden soll, noch andere Substanzen, zumal solche, die im Spiritus unlöslich oder schwerlöslich sind, so wird die Kalkerde, wenn sie nicht an eine Säure gebunden ist, mit der sie eine im Wasser unlösliche Verbindung bildet, auf folgende Weise niedergeschlagen: Zuerst wird die Flüssigkeit, wenn sie nicht neutral, sondern sauer ist, mit Ammoniak etwas übersättigt, wobei aber kein Niederschlag entstehen darf; entsteht ein solcher, so ist die Kalkerde in der sauren Auflösung an eine Säure gebunden, mit welcher sie ein im Wasser unlösliches neutrales Salz bildet. Man setzt darauf oxalsaures Ammoniak oder eine Auflösung von freier Oxalsäure so lange zu der etwas ammoniakalischen klaren Flüssigkeit, bis kein Niederschlag mehr entsteht. Bedient man sich der freien Oxalsäure als Fällungsmittel, so mufs man darauf sehen, dafs so viel Ammoniak zugegen ist, dafs die Flüssigkeit durch die hinzugesetzte Säure nicht sauer wird. Hat man eine neutrale Auflösung, so braucht man nur neutrales oxalsaures Ammoniak anzuwenden. Der Niederschlag, der aus oxalsaurer Kalkerde besteht, setzt sich nur langsam ab und läuft trübe durch das Filtrum, wenn man die Flüssigkeit nicht vor dem Filtriren erwärmt, den Niederschlag vollständig sich setzen läfst, und die Vorsichtsmaafsregeln anwendet, welche S. 14. beim Filtriren der schwefelsauren Baryterde erwähnt worden sind. Ueberhaupt darf mit dem Filtriren nicht sehr geeilt werden, da die Kalkerde erst nach längerer Zeit vollständig gefällt wird. Es ist gut, die Flüssigkeit ruhig zwölf Stunden oder noch längere Zeit vor dem Filtriren an einem warmen Orte stehen zu lassen. Die oxalsaure Kalkerde ist zwar im Wasser vollkommen unlöslich, aber auflöslich

in Säuren, und selbst auch nicht unauflöslich in f
Oxalsäure. Man mufs daher darauf sehen, dafs nacl
Fällung der oxalsauren Kalkerde die Flüssigkeit e
ammoniakalisch, oder doch neutral ist.

Nach dem Filtriren wird die oxalsaure Kalkerd
ausgesüfst, darauf getrocknet und in einem Platintiege
glüht. Es zeigt sich hierbei eine blaue Flamme, die
erzeugten Kohlenoxydgas herrührt; die Masse nimmt
gräuliche Farbe an, doch wird sie beim stärkeren
hen beinahe wieder ganz weifs. Die oxalsaure Kalk
die als solche nicht mit Sicherheit gewogen werden k
hat man nun in kohlensaure Kalkerde umgewandelt,
beim Glühen, wenn eine nicht zu starke Hitze angew
worden ist, keine Kohlensäure verloren hat.

Da aber die Hitze leicht so grofs gewesen sein k
dafs die Kalkerde eine kleine Menge von Kohlens
verloren haben könnte, was in den meisten Fällen d
die Einwirkung der Kohle des Filtrums auf die koh
saure Kalkerde bei der Glühhitze herrührt, so mufs
die kohlensaure Kalkerde nach dem Glühen wägen,
auf im Platintiegel mit einigen Tropfen einer concen
ten Auflösung von kohlensaurem Ammoniak gleichfö
anfeuchten, alsdann trocknen, und nach längerer geli
Erhitzung wieder wägen. Stimmen beide Wägungen
einander überein, so war beim ersten Glühen keine K
lensäure entwichen; findet bei der zweiten Wägung
Gewichtszunahme statt, so ist es sehr wahrscheinlich,
diese von noch hinzugetretener Kohlensäure herrührt
kann indessen die Gewichtszunahme bei der zweiten W
gung auch davon herrühren, dafs beim zweiten Erhit
wenn es zu schnell geschehen ist, noch nicht alles W
ser von der Auflösung des kohlensauren Ammoniaks
wichen ist. Es ist daher gut, nach der zweiten Wä
noch einmal die kohlensaure Kalkerde zu erhitzen
dann zu wägen. Stimmen die zweite und dritte Wä
überein, so kann man sicher sein, das richtige Gew

der kohlensauren Kalkerde erhalten zu haben. — Aus dem Gewichte der erhaltenen kohlensauren Kalkerde berechnet man die Menge der Kalkerde.

Eine andere Methode, die Kalkerde niederzuschlagen, ist diese: Man setzt zur verdünnten Auflösung der Kalkerde kohlensaüres Ammoniak, wodurch kohlensaure Kalkerde gefällt wird. Die Auflösung des kohlensauren Ammoniaks muſs man, wenn sie hierzu soll angewandt werden, mit etwas reinem Ammoniak vermischen. Nach der Fällung läſst man das Ganze an einem warmen Orte ziemlich lange digeriren, und filtrirt erst, wenn der Niederschlag sich vollständig abgesetzt hat. Die erhaltene kohlensaure Kalkerde wird nach dem Trocknen sehr schwach geglüht, oder vielmehr nur stark erwärmt, um sie von aller Feuchtigkeit zu befreien, und dann gewogen. — Diese Methode ist aber nicht so gut, wie die, die Kalkerde als oxalsaure Kalkerde zu fällen. Diese ist weit unlöslicher im Wasser als die kohlensaure Kalkerde, welche wohl in einem Wasser, welches Salze aufgelöst enthält, unlöslich, aber etwas auflöslich in reinem Wasser ist.

Beide zuletzt angeführte Methoden sind aber nicht anwendbar, wenn die Kalkerde an Phosphorsäure oder an eine andere Säure gebunden ist, mit der sie eine im Wasser unlösliche Verbindung bildet, die in einer sauren Flüssigkeit aufgelöst enthalten ist. In diesem Falle muſs gewöhnlich die Kalkerde durch Schwefelsäure als schwefelsaure Kalkerde gefällt werden, nachdem zu der Flüssigkeit so viel Alkohol hinzugefügt worden, daſs der Niederschlag vollständig in derselben ungelöst bleibt.

Trennung der Kalkerde von der Strontianerde. — Um Kalkerde von Strontianerde zu trennen, wendet man, nach Stromeyer (dessen Untersuchungen über die Mischung der Mineralkörper, Bd. I. S. 75.), folgende Methode an: Man sucht beide Erden als kohlensaure Verbindungen niederzuschlagen, die dann ausgesüſst werden. Man übergieſst sie darauf mit etwas Wasser,

und setzt nach und nach so viel Salpetersäure hinzu, sie aufgelöst werden. Damit man aber so viel wie lich eine vollkommen neutrale Auflösung erhalte, was d aus nothwendig ist, mufs man nicht nur die Salpeter gegen das Ende sehr vorsichtig zusetzen, sondern z noch vor jedem Hinzugiefsen neuer Säure die Flüssi auch zuvor erwärmen, bis keine weitere Einwirkung Säure statt findet; denn wenn die Auflösung anfängt der Neutralität zu nähern und nicht sehr verdünn lösen sich die Erden in der Kälte nicht mehr ganz ständig zu einer neutralen Auflösung auf. Die Auflö wird darauf in einer Flasche, die gut verschlossen den kann, bis zur gänzlichen Trockenheit abgera worauf die Flasche sogleich verschlossen wird. N dem die Salzmasse erkaltet ist, wird sie mit ungefähr Doppelten ihres Volumens von absolutem Alkohol ü gossen, und die Flasche sogleich wieder verschlossen öfters umgeschüttelt, die Anwendung von Wärme sorgfältig vermieden. Die salpetersaure Kalkerde löst im Alkohol auf, während die salpetersaure Strontian ungelöst zurückbleibt. Wenn diese sich völlig abge hat, bringt man zuerst die Flüssigkeit auf ein gewog Filtrum, spült dann die salpetersaure Strontianerde absolutem Alkohol darauf, und süfst sie mit absol Alkohol aus; während des Durchfiltrirens wird aber Trichter sorgfältig mit einer Glasscheibe bedeckt, um Anziehen von Feuchtigkeit zu verhüten. Man troc darauf das Filtrum mit der salpetersauren Strontian und berechnet aus dem Gewichte derselben den G an Strontianerde. Zur gröfseren Sicherheit kann man selbe in Wasser auflösen, die Auflösung mit etwas Sc felsäure versetzen und wieder zur Trocknifs abdam darauf die trockne Masse in einem gewogenen Plati gel glühen und wägen, und aus dem Gewichte der e tenen schwefelsauren Strontianerde den Gehalt an St tianerde berechnen.

Die von der salpetersauren Strontianerde abfiltrirte alkoholische Flüssigkeit, welche die salpetersaure Kalkerde enthält, wird, mit Wasser verdünnt, auf einer Kapelle so lange mäfsig erhitzt, bis der Alkohol verjagt worden ist; darauf fällt man durch oxalsaures Ammoniak die Kalkerde. Die erhaltene oxalsaure Kalkerde wird so behandelt, wie es oben angegeben worden ist. Kürzer und einfacher indessen bestimmt man die Kalkerde in diesem Falle, wenn man aus der, von der salpetersauren Strontianerde abfiltrirten, alkoholischen Flüssigkeit die Kalkerde durch Schwefelsäure fällt, und die schwefelsaure Kalkerde mit Spiritus aussüfst.

Trennung der Kalkerde von der Baryterde. — Um Kalkerde von Baryterde zu trennen, kann man sich zweier Methoden bedienen. Die eine Methode besteht darin, dafs man die beiden Erden in Chlormetalle umzuändern sucht. Hat man sie im kohlensauren Zustande, so übersättigt man sie mit Chlorwasserstoffsäure, und dampft die Flüssigkeit bis zur Trocknifs ab. Die trockne Masse glüht man in einem tarirten Platintiegel, doch nicht zu stark und möglichst gegen den Zutritt der Luft geschützt, und wägt sie. War in der Flüssigkeit, welche die Chlormetalle aufgelöst enthält, noch Chlorwasserstoff-Ammoniak, wie dies oft der Fall ist, so wird dies beim Glühen der trocknen Masse verjagt. Die gewogenen Chlormetalle werden in einer Flasche, die mit einem Stöpsel verschlossen werden kann, mit absolutem Alkohol behandelt, wodurch blofs das Chlorcalcium aufgelöst wird, und das Chlorbaryum unaufgelöst zurückbleibt. Wenn die alkoholische Auflösung des Chlorcalciums vom Chlorbaryum abfiltrirt, und dieses mit absolutem Alkohol ausgewaschen worden ist, wird die abfiltrirte Flüssigkeit mit Wasser verdünnt und so lange gelinde erhitzt, bis der Alkohol sich verflüchtigt hat; darauf fällt man die Kalkerde mit oxalsaurem Ammoniak, und behandelt die gebildete oxalsaure Kalkerde auf die

Weise, wie es oben angegeben ist. Man kann auch einfacher ist, die Kalkerde aus der alkoholischen Fl keit durch Schwefelsäure fällen, und die schwefel Kalkerde mit Spiritus aussüfsen. — Das im Alkoho auflösliche Chlorbaryum löst man in Wasser auf, fällt durch Schwefelsäure schwefelsaure Baryterde au Auflösung.

Beim Glühen des Chlorcalciums hat man darau sehen, dafs dasselbe möglichst nicht beim Zutritt der geschieht. Das beim Zutritt der Luft stark geglühte C calcium enthält immer etwas kohlensaure und reine l erde. Es ist daher gut, die geglühten Chlormetalle der Behandlung mit Alkohol mit einem Tropfen C wasserstoffsäure zu betröpfeln.

Die angeführte Methode, Kalkerde von der Baryt zu trennen, giebt, wenn sie auch mit grofser Sorgfalt geführt wird, deshalb kein sehr genaues Resultat, wei Chlorbaryum, selbst wenn es von seinem Krystallisati wasser befreit worden ist, nicht durchaus unauflöslicl absoluten Alkohol ist. Man hat indessen eine andere thode, Kalkerde von Baryterde zu trennen, die ein naueres Resultat giebt, und jener um so mehr vorz hen ist, da es dabei ganz gleichgültig ist, in welchen ren die beiden Erdarten aufgelöst sind, und ob neben sen noch alkalische Salze zugegen sind oder nicht.

Sie besteht darin, dafs man die Flüssigkeit, in cher die Erdarten aufgelöst sind, mit vielem Wasser dünnt, und dann so lange mit Schwefelsäure versetzt, noch ein Niederschlag entsteht. Es wird schwefels Baryterde gefällt; die schwefelsaure Kalkerde hinge die im Wasser nicht unauflöslich, sondern nur schwer lich ist, bleibt aufgelöst, wenn die Auflösung hinreich mit Wasser verdünnt worden ist. War dies nicht gesc hen, so enthält die gefällte schwefelsaure Baryterde m oder weniger schwefelsaure Kalkerde. Nachdem die F sigkeit erwärmt worden ist, und der Niederschlag sich

abgesetzt hat, wird derselbe filtrirt und vollkommen mit Wasser ausgewaschen. Das Auswaschen dauert wegen der Schwerlöslichkeit der schwefelsauren Kalkerde sehr lange, wenn viel von derselben im Niederschlage enthalten war. Es ist kaum nöthig, warmes Wasser zum Aussüfsen anzuwenden, da die schwefelsaure Kalkerde im heifsen Wasser nicht leichter auflöslich ist, als im kalten. Nach dem vollständigen Aussüfsen wird das Gewicht der schwefelsauren Baryterde bestimmt; dann sättigt man die abfiltrirte Flüssigkeit mit Ammoniak, und fällt durch oxalsaures Ammoniak die Kalkerde. Die oxalsaure Kalkerde wird hierauf so behandelt, wie es oben angegeben worden ist.

Wenn man auf diese Weise Baryterde von der Kalkerde trennt, so kann die Flüssigkeit, aus welcher man durch Schwefelsäure die Baryterde fällt, sauer sein, da die schwefelsaure Baryterde in allen verdünnten Säuren unauflöslich ist; sie darf hingegen nicht freies Ammoniak enthalten, weil sich sonst aus der Auflösung der schwefelsauren Kalkerde beim Zutritt der Luft nach und nach an die Wände des Gefäfses kohlensaure Kalkerde absetzen würde, wodurch das Gewicht der schwefelsauren Baryterde vermehrt werden könnte, wenn diese noch nicht von der schwefelsauren Kalkerdeauflösung abfiltrirt worden ist. Enthält daher eine solche Auflösung freies Ammoniak, so mufs dieses durch eine Säure übersättigt werden.

Trennung der Kalkerde von der Strontianerde und der Baryterde. — Hat man Kalkerde von Strontian- und Baryterde zu trennen, so verfährt man oft auf folgende Weise: Man fällt sie alle gemeinschaftlich durch kohlensaures Ammoniak, dem etwas reines Ammoniak beigemischt ist, unter Erwärmung, als kohlensaure Erden; diese löst man in Chlorwasserstoffsäure auf, dampft die Auflösung bis zur Trocknifs ab, und glüht die trockne Masse; hierauf behandelt man sie mit absolutem Alkohol,

rirten Platintiegel, wodurch alle ammoniakalische S
verjagt werden, wenn dieselben in der Flüssigkeit
halten sind. Darauf übergiefst man die geglühte M
sehr vorsichtig mit Schwefelsäure, die mit etwas Wa
verdünnt worden ist, dampft das Ganze bis zur Trock
ab, und glüht die trockne Masse ein wenig, um die ü
schüssig zugesetzte Schwefelsäure zu verjagen. Der R
stand wird gewogen; er besteht jetzt aus neutraler sch
felsaurer Talkerde, aus deren Gewicht man den Talke
gehalt berechnen kann. War schon vorher Schw
säure in der Flüssigkeit, so ist es natürlich nicht nö
die trockne Masse nach dem ersten Glühen mit Sch
felsäure zu übersättigen. Nie mufs man jedoch, w
ammoniakalische Salze in der Flüssigkeit enthalten s
die Schwefelsäure eher hinzusetzen, als bis jene ve
worden sind, weil sonst viel schwefelsaures Ammo
würde erzeugt werden, das, ohne einen Verlust des R
standes zu veranlassen, schwer zu verjagen ist, da es
der Verflüchtigung schmilzt und dabei sehr sprützt.

Sind neben der Talkerde noch andere feuerbes
dige Bestandtheile, wie z. B. Kalisalze, in der Flüssig
und soll darin allein die Talkerde quantitativ besti
werden, so fällt man sie durch eine Auflösung von k
lensaurem Kali als kohlensaure Talkerde. Da aber
neutrale kohlensaure Talkerde, die durch neutrales k
lensaures Kali gefällt werden müfste, durch's Wasse
zersetzt wird, dafs dabei zweifach kohlensaure Talke
welche im Wasser auflöslich ist, gebildet wird, so m
man, um dies zu vermeiden, die talkerdehaltige Auflös
mit einem Ueberschusse von kohlensaurem Kali län
Zeit hindurch, am besten in einer möglichst geräum
Platinschale, kochen, die gefällte kohlensaure Talk
filtriren und mit heifsem Wasser aussüfsen. Das A
süfsen mufs wo möglich nicht unterbrochen werden, a
darf man es nicht zu lange fortsetzen, weil die koh
saure Talkerde im Wasser durchaus nicht unauflös

ist; doch löst sie sich in heifsem Wasser schwerer als in kaltem auf, weshalb man das Wasser zum Aussüfsen so heifs wie nur immer möglich anwenden mufs. Nachdem man nun so lange ausgesüfst hat, dafs einige Tropfen des Aussüfsungswassers, auf Platinblech abgedunstet, nur eine geringe Haut zurücklassen, wird die kohlensaure Talkerde getrocknet, geglüht und gewogen. Durch das Glühen verliert sie ihre Kohlensäure; man darf es daher nicht zu früh unterbrechen.

Da aber etwas Talkerde aufgelöst bleiben könnte, wenn das Kochen nicht lange genug fortgesetzt worden ist, so ist es gut, nach dem Kochen die von der kohlensauren Talkerde abfiltrirte Flüssigkeit in einer Porcellanschale, oder besser in einer Platinschale, bei starker Hitze bis zur Trocknifs abzudampfen. Hierbei mufs, um einen Verlust durch Sprützen zu vermeiden, vorzüglich zuletzt die Masse umgerührt werden. Die trockne Masse wird mit kochendem Wasser übergossen, wobei oft noch eine kleine Menge kohlensaurer Talkerde ungelöst zurückbleibt, welche auf einem kleinen Filtrum filtrirt und mit heifsem Wasser ausgesüfst werden mufs.

Da, nachdem die kohlensaure Talkerde durch's Kochen gefällt worden ist, die davon getrennte Flüssigkeit mit dem Ueberschusse des darin enthaltenen kohlensauren Kali's noch gewöhnlich kleine Antheile von kohlensaurer Talkerde enthält, und deshalb zur Trocknifs abgedampft werden mufs, so ist es nicht nöthig, die ganze Flüssigkeit nach dem Kochen zu filtriren, sondern man braucht blofs die kohlensaure Talkerde sich absetzen zu lassen, und die noch heifse Flüssigkeit davon abzugiefsen. Die kohlensaure Talkerde wird dann mit heifsem Wasser übergossen, filtrirt und ausgesüfst. Die abgegossene Flüssigkeit und das Aussüfsungswasser werden dann rasch zur Trocknifs abgedampft.

Bei dem Fällen der Talkerde durch kohlensaures Kali müssen mehrere Vorsichtsmaafsregeln beobachtet werden.

durch deren Unterlassung gewöhnlich sehr grofse F-
entstehen und höchst unrichtige Resultate erhalten w
können. Es ist besonders zu bemerken, dafs zum
len der Talkerde vermittelst einer Auflösung von ko
saurem Kali, und vorzüglich beim Eindampfen der
sigkeit bis zur Trocknifs, nicht eine gelinde Hitze
wandt werden darf, sondern möglichst Kochhitze, w
zwar ein geringes Sprützen schwer vermieden we
kann, indessen doch auch ein Verlust durch Effloreś
der Salze nicht leicht zu besorgen ist, welcher vo
lich nur statt findet, wenn man eine salzhaltige
sigkeit bei gelinder Hitze eindampft. Bei gelinder
bildet sich ferner eine sehr schwerlösliche Verbindung
kohlensaurer Talkerde mit kohlensaurem Kali, wodurc
Gewicht ersterer äufserst bedeutend vermehrt wird,
gleich die Verbindung in bedeutender Menge vom W
wasser aufgelöst wird. Durch's Glühen wird diese
bindung zersetzt, indem die Talkerde dadurch ihre
lensäure verliert, und Wasser löst aus der geglü
Masse kohlensaures Kali, mit Hinterlassung von Talk
auf. Es ist daher immer nothwendig, die geglühte
erde nach dem Wägen, um sie auf Reinheit zu pr
mit Wasser zu behandeln, um zu sehen, ob dieses
kohlensaures Kali aufnimmt. Ist dies der Fall, so
die Talkerde, nach Aussüfsung mit heifsem Wasser,
einmal geglüht und gewogen werden.

Hat man sich von der Abwesenheit des Kali's in
Talkerde überzeugt, so mufs man sie nach dem W
in verdünnter Chlorwasserstoffsäure auflösen. Ist die
erde durch kohlensaures Kali gefällt worden, so bleibt
der Auflösung in der Säure gewöhnlich eine geringe M
von Kieselsäure ungelöst, welche man filtriren, aussü
glühen, ihrem Gewicht nach bestimmen, und dasselbe
dem der Talkerde abziehen mufs, um die richtige M
von letzterer zu erhalten. Dieser Gehalt an Kiesels
in der Talkerde rührt in fast allen Fällen vom kol

sauren Kali her, welches sehr schwer vollkommen rein von Kieselsäure zu erhalten ist.

Sind in der talkerdehaltigen Flüssigkeit bedeutende Mengen von Chlorwasserstoff-Ammoniak oder von anderen ammoniakalischen Salzen, so wird durch kohlensaures Kali die ganze Menge der Talkerde erst dann gefällt, wenn durch das kohlensaure Kali die ammoniakalischen Salze zersetzt worden sind. Dies geschieht aber erst vollständig, wenn ein Uebermaafs von kohlensaurem Kali hinzugesetzt worden ist, das Ganze bis zur Zersetzung der ammoniakalischen Salze anhaltend erwärmt und dann gekocht wird. Oft aber täuschen sich Ungeübte in der Menge des hinzuzusetzenden kohlensauren Kali's. Um zu sehen, ob man die hinreichende Menge desselben zu der talkerdehaltigen Flüssigkeit hinzugethan hat, erhitzt man die Flüssigkeit so lange, bis sie während des Erwärmens keinen Ammoniakgeruch mehr entwickelt, darauf fügt man wiederum etwas kohlensaures Kali hinzu. Entsteht dadurch in der Wärme ein neuer Ammoniakgeruch, so war noch nicht die hinreichende Menge von kohlensaurem Kali vorhanden; man mufs darauf wiederum so lange erwärmen, bis kein Ammoniakgeruch mehr zu bemerken ist, und dann wiederum kohlensaures Kali hinzufügen, um zu sehen, ob eine neue Entwickelung von Ammoniak dadurch statt findet. Wird die von der kohlensauren Talkerde abgegossene Flüssigkeit bis zur Trocknifs abgedampft, und die abgedampfte Masse mit Wasser übergossen, so mufs dieses das geröthete Lackmuspapier sehr stark bläuen. Bleibt die Farbe desselben unverändert, so ist dies ein Beweis, dafs man zur Zersetzung der ammoniakalischen Salze nicht die gehörige Menge des kohlensauren Kali's hinzugefügt habe, und dafs ein neuer Zusatz desselben nothwendig ist, um alle Talkerde aus der Flüssigkeit zu scheiden.

Man hat früher bei diesen Untersuchungen, nachdem man nach einem Zusatze von kohlensaurem Kali durch's

Kochen die Talkerde gefällt hatte, das Ganze, ohne
die Talkerde zu trennen, bis zur Trocknifs abgedan
dann die trockne Masse mit heifsem Wasser übergos
und nun die ungelöste kohlensaure Talkerde filtrirt. D
Methode ist indessen, nach v. Bonsdorf, nicht so
wie die so eben angeführte. Es scheint sich nämlich
oben erwähnte Doppelsalz von kohlensaurer Kali-T
erde auch bei einer gewissen Temperatur in der
trocknenden Masse durch Einwirkung des überschüss
kohlensauren Kali's auf die gefällte kohlensaure Talk
zu bilden.

Statt des kohlensauren Kali's kann man sich in a
Fällen des reinen Kali's bedienen, welches sogar die T
erde besser niederschlägt als das kohlensaure. Man
hält aber dann reine Talkerde, die im Wasser leic
löslich ist, als die kohlensaure, obgleich sie auch,
diese, vom kochenden Wasser schwerer gelöst wird,
vom kalten.

Das kohlensaure Natron kann man mit gleichem
folge statt des kohlensauren Kali's anwenden. Mos
der hat zwar angegeben, dafs das kohlensaure Na
sich nicht zur quantitativen Ausscheidung der Talk
eigne, weil es mit der kohlensauren Talkerde ein I
pelsalz bildet, welches durch's Kochen nicht zersetzt v
und welches im Wasser noch leichtlöslicher, als das
sprechende Kalisalz sei; v. Bonsdorf (Poggendor
Annal., Bd. XVIII. S. 128.) hat indessen später ge
dafs das kohlensaure Natron, unter den oben besc
benen Vorsichtsmaafsregeln, die Talkerde eben so
ständig fällt, wie das kohlensaure Kali. Es ist ind
nicht zu läugnen, dafs die erwähnten Vorsichtsmaa
geln bei Anwendung von kohlensaurem Natron noch
fältiger angewandt werden müssen, als bei Anwendung
kohlensaurem Kali, da ersteres noch eine gröfsere Nei
als letzteres hat, mit der kohlensauren Talkerde eine sch
lösliche Doppelverbindung zu bilden. Indessen hat di

wendung des kohlensauren Natrons den großen Vortheil, daß, da dasselbe immer frei von Kieselsäure ist, letztere nicht die gefällte Talkerde verunreinigt. Dieselbe löst sich daher, wenn man sie durch kohlensaures Natron gefällt hat, nach dem Glühen ohne Rückstand in Chlorwasserstoffsäure auf, selbst wenn man sie aus kieselsäurehaltigen Substanzen geschieden hat.

Eine zweite Methode, die Talkerde aus ihren Auflösungen zu fällen, ist die durch eine Auflösung von phosphorsaurem Natron mit einem Zusatze von Ammoniak. Es ist gleichgültig, ob man dazu reines oder kohlensaures Ammoniak anwendet. Nach der Fällung läßt man das Ganze an einem erwärmten Orte längere Zeit, wenigstens zwölf Stunden hindurch, stehen. Es bildet sich dann ein Niederschlag von halb phosphorsaurer Ammoniak-Talkerde, die sich erst nach längerer Zeit, als ein etwas krystallinischer Niederschlag, absetzt. Dieser Niederschlag ist, obgleich er sich spät bildet, vollständig unauflöslich in einer Flüssigkeit, welche phosphorsaure Salze aufgelöst enthält; aber im bloßen Wasser ist er nicht unauflöslich. Man muß daher das Auswaschen des Niederschlages nicht zu lange fortsetzen. Geschieht dies, so trübt sich das Auswaschungswasser, wenn es sich mit der früher filtrirten Flüssigkeit mengt, welche phosphorsaures Natron enthält. Erst durch Uebung kann man wissen, wann man mit dem Aussüßen des Niederschlages aufhören muß. Nach dem Trocknen wird der Niederschlag geglüht, wodurch er seinen Wasser- und Ammoniakgehalt verliert, und sich in neutrale phosphorsaure Talkerde verwandelt. Beim Glühen des Niederschlages zeigt sich eine Feuererscheinung. Nach den Tabellen berechnet man den Gehalt der Talkerde in der phosphorsauren Talkerde.

Wegen der geringen Auflöslichkeit der halb phosphorsauren Ammoniak-Talkerde wendet man bei sehr genauen Untersuchungen besser das kohlensaure Alkali zur Fällung der Talkerde an, als die Auflösung des phos-

phorsauren Natrons mit einem Zusatze von Ammon
Bei Untersuchungen aber, bei welchen man das R
tat schnell haben will, ist die letztere Methode der
lung mit kohlensaurem Alkali vorzuziehen. Auch ist
dann anzurathen, wenn in der talkerdehaltigen Flü
keit eine sehr grofse Menge von ammoniakalischen
zen, und nur wenig Talkerde enthalten ist.

Wenn man aus einer Flüssigkeit, unter den
beschriebenen Vorsichtsmaafsregeln, durch eine Auflö
von kohlensaurem Kali oder Natron die Talkerde g
und ausgesüfst hat, so kann man, statt die davon
trennte Flüssigkeit mit dem Ueberschusse des kohlen
ren Alkali's bis zur Trocknifs abzudampfen, die d
enthaltenen kleinen Mengen durch eine Auflösung
phosphorsaurem Natron mit einem Zusatze von Am
niak niederschlagen. Diese Methode hätte den Vort
dafs man durch sie das Abdampfen der Flüssigkeit bis
Trocknifs ganz umgehen könnte; doch mufs man sie
dem Grunde nicht immer anwenden, weil oft in di
Flüssigkeit bei Unterlassung einiger Sorgfalt, aus obe
geführten Gründen, eine bedeutende Menge von Talk
enthalten sein könnte, die mit minderer Genauigkeit
phosphorsaure Ammoniak-Talkerde denn als kohlens
Talkerde bestimmt werden kann. Uebrigens müssen
geübte immer eine Flüssigkeit, aus welcher sie die T
erde durch kohlensaures Alkali vollständig gefällt zu
ben glauben, durch eine Auflösung von phosphorsa
Natron mit einem Zusatze von Ammoniak prüfen, eh
dieselbe fortwerfen.

Da es schon sehr schwierig ist, den Gehalt der T
erde genau zu bestimmen, wenn sie allein in einer F
sigkeit enthalten ist, so vermehren sich die Schwieri
ten noch bedeutend, wenn sie von anderen Substa
quantitativ getrennt werden soll.

Trennung der Talkerde von der Kalke
— Sind in einer Flüssigkeit Kalkerde und Talkerde

halten, so geschieht die Trennung nach mehreren Methoden, unter denen die folgende am häufigsten angewandt wird. Sind in der Flüssigkeit, die Kalkerde und Talkerde enthält, aufserdem noch Chlorwasserstoff-Ammoniak oder andere ammoniakalische Salze enthalten, was sehr häufig der Fall ist, so verdünnt man dieselbe gehörig mit Wasser, und setzt dann reines Ammoniak, jedoch im möglichst kleinsten Ueberschusse, hinzu. Wenn keine ammoniakalische Salze vorhanden sind, so setzt man zu der Flüssigkeit eine Auflösung von Chlorwasserstoff-Ammoniak; jedoch wenn die Flüssigkeit sauer ist, so hat man auch dies nicht nöthig, da durch die Sättigung mit Ammoniak genug des ammoniakalischen Salzes entsteht. Es entsteht dann durch Ammoniak kein Niederschlag, wenn ammoniakalische Salze in gehöriger Menge vorhanden waren; entsteht indessen doch ein geringer Niederschlag, aus Mangel einer hinreichenden Menge eines ammoniakalischen Salzes, so löst man ihn durch eine Säure, z. B. Chlorwasserstoffsäure, auf, und übersättigt die Flüssigkeit von Neuem mit Ammoniak, wodurch nun kein Niederschlag mehr entstehen wird. Die Kalkerde wird nun durch Oxalsäure oder oxalsaures Ammoniak aus der Flüssigkeit auf die Weise gefällt, wie es S. 19. angeführt worden ist. Die Talkerde wird dadurch nicht gefällt, weil die Gegenwart von ammoniakalischen Salzen es verhindert, obgleich die oxalsaure Talkerde für sich im Wasser so gut wie unauflöslich ist. Aus der von der oxalsauren Kalkerde abfiltrirten Flüssigkeit wird die Talkerde durch kohlensaures Kali oder kohlensaures Natron nach den vorher beschriebenen Methoden geschieden.

Eine andere Methode, von R. Phillips und Cooper angegeben (*The quarterly Journal etc. Vol. VII. pag.* 392.), ist diese: Man fällt, wenn in der zu untersuchenden Flüssigkeit, aufser Kalkerde und Talkerde, noch andere feuerbeständige Bestandtheile, wie z. B. Alkalien, enthalten sind, beide Erden durch kohlensaures Kali oder

Natron; darauf übergiefst man die trockne Masse mi
mem Wasser und süfst die kohlensauren Erden m
chendem Wasser aus. Man übersättigt sie dann vo
tig mit verdünnter Schwefelsäure, dampft Alles bi
Trocknifs ab, und glüht die trockne Masse in eine
rirten Platintiegel schwach, um die überschüssige S
felsäure vollständig zu verjagen. Sind in der Aufl
hingegen, aufser der Kalkerde und Talkerde, keine
beständige Bestandtheile, und sind diese Erden an
ren gebunden, die durch Schwefelsäure verjagt w
können, so dampft man sie bis zur Trocknifs ab,
wenn ammoniakalische Salze vorhanden sind, die tr
Masse, um diese zu verflüchtigen, behandelt sie dar
Schwefelsäure und glüht sie wieder, um den Ueber
der Schwefelsäure zu verjagen. Die geglühte Masse
gewogen und mit einer gesättigten Auflösung von s
felsaurer Kalkerde digerirt. Diese löst nur die s
felsaure Talkerde auf, und läfst die schwefelsaure
erde ungelöst zurück, die mit der gesättigten Aufl
der schwefelsauren Kalkerde so lange ausgesüfst
bis man glaubt, dafs sie keine schwefelsaure Tal
mehr enthalten könne. Hierauf glüht man die rüc
dige schwefelsaure Kalkerde und wägt sie; durch de
wichtsunterschied findet man dann die Menge der s
felsauren Talkerde, und berechnet aus den schwef
ren Salzen die Menge der in ihnen enthaltenen I
Diese Methode, die in manchen Fällen sehr vorth
angewandt werden kann, ist etwas unsicherer, als d
erst angegebene. Man kann nicht wissen, wann alle s
felsaure Talkerde ausgewaschen ist, und dann bleil
Filtrum der schwefelsauren Kalkerde, getränkt mit
Auflösung derselben, zurück, wodurch das Gewich
selben nothwendig um etwas vermehrt werden muf
wird deshalb nur selten angewandt.

Eine dritte Methode, die Talkerde von der
erde zu trennen, besteht darin, dafs man beide in
Säure, am besten in Chlorwasserstoffsäure, auflöst,

sauren Auflösung Schwefelsäure, und darauf so viel Alkohol hinzusetzt, dafs dieselbe dadurch bis zur Stärke eines sehr schwachen Spiritus verdünnt wird. Die gebildete schwefelsaure Kalkerde, welche in demselben ganz unauflöslich ist, wird mit Spiritus, der so schwach wie Branntwein ist und schwefelsaure Talkerde nicht fällen, aber auch schwefelsaure Kalkerde nicht auflösen kann, ausgesüfst. Die von der schwefelsauren Kalkerde abfiltrirte Flüssigkeit wird längere Zeit erwärmt, um den Alkohol durch schwache Erhitzung zu verjagen, und darauf aus derselben die Talkerde gefällt. Waren beide Erden in einer sehr verdünnten Flüssigkeit enthalten, so mufs dieselbe durch Abdampfen so weit concentrirt werden, dafs hinzugesetzter Alkohol damit schwachen Spiritus bildet. Die Flüssigkeit darf indessen, nach dem Zusatze von Schwefelsäure, aufser der schwefelsauren Kalkerde, nicht andere Substanzen enthalten, die in Spiritus unauflöslich sind. — Diese Methode ist vorzüglich anzuwenden, wenn die beiden zu trennenden Erden an Phosphorsäure gebunden sind, oder Phosphorsäure in der Flüssigkeit enthalten ist, in welcher sie aufgelöst sind. In diesem Falle mufs aber, nach der Trennung der schwefelsauren Kalkerde und Entfernung des Alkohols, die Talkerde als basisch phosphorsaure Ammoniak-Talkerde gefällt werden.

Andere Methoden, Kalkerde von Talkerde zu scheiden, können hier füglich übergangen werden, da sie nicht ein so zuverlässiges Resultat geben, wie die beschriebenen.

Trennung der Talkerde von der Strontianerde und der Baryterde. — Die Trennung der Strontianerde und der Baryterde von der Talkerde ist mit keiner Schwierigkeit verbunden. Sind sie in einer Flüssigkeit enthalten, so schlägt man die Strontianerde und die Baryterde als schwefelsaure Strontianerde und Baryterde nieder, worauf man aus der abfiltrirten Flüssigkeit die Talkerde entweder als *schwefelsaure bestimmt*, oder sie

durch kohlensaures Kali auf die Weise niederschläg
es oben angegeben worden ist. — Da die schwefel
Strontianerde nicht so vollkommen unlöslich im W
wie die schwefelsaure Baryterde ist, so wird auf
Weise die Baryterde weit besser von der Talkerd
trennt, als die Strontianerde.

Trennung der Talkerde von den Alka
— Die Trennung der Talkerde von den feuerbest
gen Alkalien ist sehr schwierig. Man verwandel
Talkerde und das feuerbeständige Alkali in schwefel
Salze, was sehr leicht geschehen kann. Sind das A
und die Talkerde in einer Flüssigkeit aufgelöst, die
Schwefelsäure, aber ammoniakalische Salze enthält, so
die Auflösung bis zur Trocknifs abgedampft, bis zur
jagung der ammoniakalischen Salze geglüht, und dan
geglühte Masse mit Schwefelsäure behandelt. Setzt
vor der Entfernung der ammoniakalischen Salze Sc
felsäure zur Flüssigkeit, so entsteht zu viel schwef
res Ammoniak, dessen Verjagung durch's Glühen fas
mer mit Verlust der rückständigen Masse verknüpf
Das schwefelsaure Alkali und die schwefelsaure Tal
werden zur Verjagung der überschüssigen Schwefel
schwach geglüht. Um das zweifach schwefelsaure A
vollständig in neutrales schwefelsaures Alkali zu ver
deln, wird darauf die Masse mit etwas kohlensaurem
moniak auf die Weise behandelt, wie es S. 3. ge
worden ist.

Die neutralen schwefelsauren Salze des Alkali's
der Talkerde werden gewogen und in Wasser aufge
zu der Auflösung setzt man so lange eine Auflösung
essigsaurer Baryterde, die vollkommen frei von C
baryum sein mufs, hinzu, bis alle Schwefelsäure als sc
felsaure Baryterde gefällt worden ist. Man erwärm
Ganze, filtrirt die schwefelsaure Baryterde ab, dampf
abfiltrirte Flüssigkeit bis zur Trocknifs ab, und glüh
trockne Masse in einer Platinschale. Hierdurch ver

lösung von kohlensaurem Natron auf die Art fällen, es oben beschrieben ist, und aus der von der Talk abfiltrirten Flüssigkeit das Lithion als phosphorsaures tron-Lithion auf die Weise niederschlagen, wie es c S. 11., angegeben worden ist.

Liebig (Annalen der Pharmacie, Bd. XI. S. hat zur Trennung der Talkerde vom Kali und Na eine andere Methode vorgeschlagen. Man verbindet Basen mit Schwefelsäure, macht die Lösung neutral fällt sie mit einer Auflösung von Schwefelbaryum, durch alles Kali oder Natron von der Talkerde a schieden wird. Erstere bleiben als Schwefelkalium Schwefelnatrium gemengt mit dem überschüssig zuge ten Schwefelbaryum in der Auflösung. Diese wird d Schwefelsäure zersetzt, die schwefelsaure Baryterde filtrirt, und aus der davon getrennten Flüssigkeit schwefelsaure Alkali durch Abdampfen erhalten. — der durch Schwefelbaryum erzeugten Fällung wird Talkerde durch eine Säure, am besten durch Schw säure, ausgezogen, und durch Filtriren von der schw sauren Baryterde getrennt. Die Talkerde kann so als schwefelsaure Talkerde bestimmt werden.

Zum Fällen nimmt man krystallisirtes und mit tem Wasser abgewaschenes Schwefelbaryum, so wi sich aus einer gewöhnlichen heifsen Auflösung eines geglühten Gemenges von schwefelsaurer Baryterde Kohle absetzt.

Die Anwendung des Baryterdehydrats statt des Sc felbaryums giebt dasselbe Resultat.

Die Trennung der feuerbeständigen Alkalien von Talkerde hat weniger Schwierigkeiten, wenn diese B an Salpetersäure gebunden sind. Man glüht die salp sauren Salze, was in einem Platintiegel geschehen k wenn nach der ersten Einwirkung der Hitze zu der glühten Masse etwas trocknes kohlensaures Ammoniak setzt und das Ganze vorsichtig stark geglüht wird. N

vollendeter Einwirkung der Hitze behandelt man den Rückstand mit Wasser, das die Alkalien als kohlensaure Salze auflöst und die Talkerde ungelöst zurückläfst.

Auch wenn die Alkalien und die Talkerde an Oxalsäure oder an eine organische Säure gebunden sind, ist die Trennung mit weniger Schwierigkeiten verbunden, da durch das Glühen die Alkalien in kohlensaure Salze verwandelt werden, und sich dann durch Wasser von der Talkerde trennen lassen.

Sind die Alkalien und die Talkerde als Chlormetalle in einer Flüssigkeit enthalten, so hatte man sonst, um beide von einander zu trennen, Alles zur Trocknifs abgedampft, und die trockne Masse geglüht, wodurch der gröfste Theil des Chlormagnesiums, durch das Krystallisationswasser desselben, in Talkerde, unter Entwickelung von Chlorwasserstoffsäure, verwandelt wird. Durch Wasser schied man dann das alkalische Chlormetall von der Talkerde.

Diese Methode kann zwar oft bei qualitativen Untersuchungen mit Vortheil angewandt werden, sie giebt indessen bei quantitativen Analysen ganz unrichtige Resultate, indem selbst nach lange anhaltendem Glühen ein nicht unbeträchtlicher Theil des Chlormagnesiums unzersetzt bleibt, und sich mit dem alkalischen Chlormetall in Wasser auflöst. Dies ist auch der Fall, wenn man das stark geglühte Salz mit starkem Weingeist behandelt, der das unzersetzte Chlormagnesium eben so wie das Wasser auflöst, während er die gebildete Talkerde ungelöst zurückläfst.

Wenn man indessen die Mengung von Chlormagnesium mit dem alkalischen Chlormetall anhaltend in einem kleinen Platintiegel über der Lampe mit doppeltem Luftzuge geglüht hat, dann ein Stückchen von kohlensaurem Ammoniak auf das geglühte Salz legt, und dasselbe wiederum stark glüht, so kann man auf diese Weise, wenn man das Glühen mit dem Ammoniaksalze mehrere

Male wiederholt hat, und vor dem Glühen jedesmal das Salz mit einem oder einigen Tropfen Wasser befeuchtet, das Chlormagnesium fast ganz vollständig in Talkerde verwandeln. Behandelt man den geglühten Rückstand, nachdem derselbe durch erneute Behandlung mit kohlensaurem Ammoniak und Wasser nicht mehr von seinem Gewichte verloren hat, mit Wasser, so löst dieses das alkalische Chlormetall, und nur eine unwägbare Spur von Talkerde auf. Die Talkerde, welche ungelöst zurückbleibt und nach Auflösung in Salpetersäure durch salpetersaure Silberoxydauflösung nur unwägbare Spuren von Chlor zeigt, wird dem Gewichte nach bestimmt. — Es ist gut beim Glühen den Deckel auf den Platintiegel zu legen, um so lange als möglich das Gas des kohlensauren Ammoniaks zurückzuhalten, und um den Zutritt der Luft so viel wie möglich zu vermeiden.

Bei Behandlung von einigen Grammen einer Mengung von Chlormagnesium und einem alkalischen Chlormetall mufs die Behandlung mit kohlensaurem Ammoniak und Wasser ungefähr 8 Mal wiederholt werden. Der unvermeidliche Verlust des alkalischen Chlormetalls beträgt nach dieser Methode noch nicht 1 Procent. — Es versteht sich von selbst, dafs in den zu trennenden Chlorverbindungen keine Spur von Schwefelsäure enthalten sei.

Obgleich Chlorkalium und Chlornatrium beim Zutritt der Luft beim Glühen etwas flüchtig sind, so sind sie es nicht, wenn man sie in einer Atmosphäre von kohlensaurem Ammoniak und Wasser so viel wie möglich beim Ausschlufs der atmosphärischen Luft glüht. In dieser Hinsicht hat man daher hierbei keinen Verlust von alkalischem Chlormetall zu befürchten.

Chlorlithium läfst sich indessen auf diese Weise nicht ohne Verlust vom Chlormagnesium trennen. Nach Behandlung der auf erwähnte Weise geglühten Masse mit Wasser, erhält man durch dieses nur ungefähr 93 Procent von der wirklichen Menge des Chlorlithiums. Die

Ursache davon ist, dafs wenn Chlorlithium zu wiederholten Malen mit kohlensaurem Ammoniak geglüht wird, ein Theil davon in kohlensaures Lithion verwandelt wird, das wegen seiner Schwerlöslichkeit nicht mit Sicherheit von der Talkerde getrennt werden kann. Dies ist in einem weit gröfseren Maafse der Fall, als wenn Chlorlithium allein beim Zutritt der Luft lange geglüht wird.

Da Chlorcalcium durch Glühen mit kohlensaurem Ammoniak weit bedeutender als Chlorlithium verändert wird, und sich dadurch eine nicht unbeträchtliche Menge von kohlensaurer Kalkerde bildet, so kann Chlorcalcium und Chlormagnesium von einander nicht auf die angeführte Art, wie letzteres von Chlorkalium und Chlornatrium, getrennt werden.

## VIII. Aluminium.

**Bestimmung des Aluminiums und der Thonerde.** — Die Thonerde wird aus ihren Auflösungen durch kohlensaures und reines Ammoniak gefällt. Der Niederschlag ist sehr voluminös und läfst sich schwer aussüfsen, was am besten mit warmem Wasser geschieht; er schwindet beim Trocknen aufserordentlich zusammen, und mufs erst sehr gut getrocknet worden sein, ehe man ihn glühen und wägen kann. Das Glühen mufs mit Behutsamkeit geschehen, weil die getrocknete Thonerde dabei manchmal decrepitirt, und so einen Verlust verursachen kann.

Von den beiden genannten Fällungsmitteln ist das kohlensaure Ammoniak das beste, und mufs dabei immer angewandt werden, wenn es nicht nöthig ist, die Gegenwart von Kohlensäure zu vermeiden. Selbst wenn man eine neutrale Auflösung von Thonerde durch kohlensaures Ammoniak oder andere kohlensaure Alkalien niederschlägt, so entsteht ein Brausen von Kohlensäure, weil diese sich nicht mit der Thonerde verbindet. Reines Ammoniak schlägt zwar die Thonerde gut nieder, und

mufs in sehr vielen Fällen angewandt werden, wenn m
sich nicht des kohlensauren Ammoniaks bedienen kan
man mufs aber vermeiden, einen sehr grofsen Uebersch
davon zur Flüssigkeit zu setzen, weil dadurch Spur
von Thonerde aufgelöst werden können. Denn filtr
man den Niederschlag ab, und erwärmt die abfiltri
Flüssigkeit so lange, bis der Ueberschufs des Ammonia
sich verflüchtigt hat, so scheiden sich manchmal unbede
tende, oft beinahe ganz unwägbare, Flocken von Tho
erde ab.

Kohlensaures Kali oder Natron als Fällungsmit
für Thonerde zu benutzen, ist sehr unzweckmäfsig. Bei
schlagen zwar die Thonerde ziemlich vollkommen in d
Kälte nieder, doch ist es aufserordentlich schwer, ja f
unmöglich, die letzten Spuren des Kali's oder Natro
von der Thonerde durch Auswaschen zu trennen, w
durch man beim Wägen der Thonerde ein etwas gröfs
res Gewicht erhält, als man eigentlich erhalten sollte.
man gezwungen gewesen, die Thonerde durch kohlensa
res Kali oder Natron niederzuschlagen, so mufs man b
genauen quantitativen Analysen die niedergeschlagene u
abfiltrirte Thonerde noch einmal durch eine Säure, z.
durch Chlorwasserstoffsäure, auflösen und durch kohle
saures Ammoniak wieder fällen. — In kochenden, se
concentrirten Auflösungen von kohlensaurem Kali oder N
tron ist die Thonerde etwas auflöslich.

Die Thonerde kommt in der Natur als Corund
einem solchen Zustande der Dichtigkeit vor, dafs sie dur
Säuren nicht angegriffen wird. Auch durch Schmelz
mit kohlensaurem Kali oder Natron wird sie nachher
Säuren nicht auflöslich. Von gleicher Art der Dichti
keit sind manche in der Natur vorkommende Verbindu
gen der Thonerde mit einigen Basen, in welchen d
Thonerde gegen letztere die Rolle einer Säure vertri
Eine solche Verbindung ist die der Thonerde mit d
Talkerde, welche Spinell heifst. Diese können nur da

sei, die Thonerde, wenn sie durch ein Kalisalz gef
worden ist, noch einmal in Chlorwasserstoffsäure auf
lösen, und aus der Auflösung die Thonerde durch A
moniak, oder besser durch kohlensaures Ammoniak zu
len. Wenn man daher die gefällte Thonerde genug a
gesüfst hat, legt man das feuchte Filtrum mit dem N
derschlage in ein Becherglas, löst ihn in Chlorwass
stoffsäure auf, filtrirt die Auflösung, süfst das Filtrum
und fällt die Thonerde von Neuem. — Die Auflös
der Talkerde im zweifach kohlensauren Kali kocht n
längere Zeit. Es entwickelt sich durch's Kochen e
beträchtliche Menge von Kohlensäure, weshalb dasse
in einem ziemlich geräumigen Gefäfse geschehen m
um durch die mit Brausen entwickelte Kohlensäure k
nen Verlust zu erleiden. Am besten kocht man die A
lösung zuerst in einem Kolben, und wenn das Brau
nachgelassen hat, fährt man mit dem Kochen in ei
Platinschale fort. Es wird dadurch der gröfste Theil
Talkerde als kohlensaure Talkerde gefällt. Die kle
Menge von Talkerde, welche durch hinlängliches Koc
nicht gefällt worden ist, wird entweder durch rasches A
dampfen der Flüssigkeit bis zur Trocknifs, oder du
eine Auflösung von phosphorsaurem Natron mit ein
Zusatze von Ammoniak erhalten.

Trennung der Thonerde von der Kalker
— Die Trennung der Thonerde von der Kalkerde
mit einigen Schwierigkeiten verbunden. Die Auflös
beider wird mit reinem Ammoniak übersättigt, wodu
blofs die Thonerde gefällt wird. Hierbei mufs nun a
eine Vorsichtsmaafsregel beobachtet werden, durch de
Nichtachtung bei quantitativen Analysen sehr oft die
deutendsten Fehler entstehen können. Es wird näm
durch Ammoniak bekanntlich die Kalkerde nicht gefä
indessen wenn eine Auflösung, die Kalkerde enthält,
Ammoniak übersättigt wird, so zieht sie nach kürz
oder längerer Zeit Kohlensäure aus der atmosphärisc

I

Luft an, und es scheiden sich sandartige Krystalle von kohlensaurer Kalkerde ab, die zum Theil sich aus der Flüssigkeit absetzen, zum Theil sich so fest an die Wände des Glases ansetzen, daſs die gröſsere Menge derselben durch mechanische Mittel nicht vollständig davon losgemacht werden kann. Die schnellere oder langsamere Bildung derselben hängt davon ab, ob Ammoniak im gröſseren oder geringeren Ueberschusse vorhanden, oder ob die Auflösung sehr verdünnt oder wenig verdünnt ist. Wenn man daher Thonerde von Kalkerde durch Ammoniak trennen will, so muſs man einen bedeutenden Ueberschuſs desselben vermeiden; man muſs ferner die gefällte Thonerde so schnell wie möglich abfiltriren, damit sie nicht durch kohlensaure Kalkerde verunreinigt werde, und während des Filtrirens den Trichter mit einer Glasplatte sorgfältig bedecken, um den Zutritt der atmosphärischen Luft so viel wie möglich zu vermeiden. — Man muſs auch sich eines Ammoniaks bedienen, welches frei von kohlensaurem Ammoniak ist. Lange Zeit aufbewahrtes Ammoniak ist nicht frei von dieser Verunreinigung.

Aus der von der Thonerde abfiltrirten Flüssigkeit fällt man nun die Kalkerde durch oxalsaures Ammoniak. Die erhaltene geglühte Thonerde wird gewogen, darauf übergieſst man sie mit etwas Wasser, und setzt dann concentrirte Chlorwasserstoffsäure hinzu; entsteht dadurch ein Brausen, so ist die Thonerde mit kohlensaurer Kalkerde verunreinigt. Man muſs dann die Thonerde vollständig in der Säure auflösen, sie aus der Auflösung durch Ammoniak wiederum mit den erwähnten Vorsichtsmaaſsregeln fällen, und die filtrirte, eine kleine Menge Kalkerde enthaltende, Flüssigkeit zu jener mischen, welche die gröſsere Menge davon enthält. Uebergieſst man indessen die geglühte Thonerde unmittelbar mit Chlorwasserstoffsäure, so kann oft ein geringes Brausen auf die Weise entstehen, daſs Luftblasen aus der Erde durch die Säure ausgetrieben werden; man kann diese für Kohlensäure und die

Thonerde für kalkerdehaltig halten. Uebergiefst man indessen die Thonerde zuerst mit Wasser, so wird durch dieses die Luft ebenfalls ausgetrieben, und entsteht später durch hinzugefügte Chlorwasserstoffsäure ein neues geringes Brausen, so rührt dieses von Kohlensäure her, und die Thonerde ist in diesem Falle kalkerdehaltig.

Trennung der Thonerde von der Talkerde und Kalkerde. — Hat man Thonerde von Kalkerde und Talkerde zu trennen, so setzt man gewöhnlich zu der Auflösung Chlorwasserstoff-Ammoniak, und fällt dann die Thonerde durch reines Ammoniak, welches frei von jeder Spur von kohlensaurem Ammoniak sein mufs. Ist die Auflösung sehr sauer, so ist der Zusatz von Chlorwasserstoff-Ammoniak nicht nöthig, weil durch die Uebersättigung derselben mit Ammoniak genug eines ammoniakalischen Salzes entsteht. Die gefällte Thonerde wird schnell, und gegen den Zutritt der Luft geschützt, abfiltrirt, damit sie nicht durch kohlensaure Kalkerde verunreinigt werde. Aus der abfiltrirten Flüssigkeit fällt man die Kalkerde durch oxalsaures Ammoniak. Die von der oxalsauren Kalkerde abfiltrirte Flüssigkeit enthält nun die gröfste Menge der Talkerde; eine kleinere Menge derselben ist mit der Thonerde gemeinschaftlich niedergefallen. Diese wird auf die Art, wie es oben beschrieben worden ist, in reiner Kaliauflösung aufgelöst, wodurch man diese kleine Menge Talkerde von ihr trennt, die man in Chlorwasserstoffsäure auflöst. Diese Auflösung vereinigt man mit der Flüssigkeit, welche von der oxalsauren Kalkerde abfiltrirt worden ist, und welche die gröfste Menge von Talkerde enthält. Die Talkerde wird nun durch kohlensaures Kali oder Natron auf die Weise niedergeschlagen, wie es oben angeführt worden ist.

Eine zweite Methode, die Trennung dieser Erden zu bewirken, ist die, dafs man zu der Auflösung eine Auflösung von zweifach kohlensaurem Kali oder Natron setzt, wodurch man nur die Thonerde niederzuschlagen, und

die Kalkerde und Talkerde aufgelöst zu erhalten sucht. Die von der Thonerde abfiltrirte Flüssigkeit kann bis zur Trocknifs abgedampft werden. Wenn man die trockne Masse darauf mit heifsem Wasser behandelt, so bleiben kohlensaure Kalkerde und Talkerde zurück; man trennt diese nach einer der Methoden, die bei der quantitativen Bestimmung der Talkerde angegeben sind. In diesem Falle ist jedoch wohl die Methode, beide Erden im schwefelsauren Zustande durch schwefelsaure Kalkerdeauflösung zu trennen, die vortheilhafteste.

Bei dieser Trennung der Thonerde von der Kalkerde und Talkerde ist noch zu bemerken, dafs sie nur dann anwendbar ist, wenn eine aufserordentlich kleine Menge von Kalkerde zugegen ist. Durch das zweifach kohlensaure Kali werden die Kalkerde und Talkerde in zweifach kohlensaure Salze verwandelt. Die zweifach kohlensaure Talkerde ist im Wasser sehr leicht auflöslich, die zweifach kohlensaure Kalkerde hingegen ist darin schwerlöslich, obwohl auflöslicher in freier Kohlensäure. Wenn daher die Menge der Kalkerde etwas beträchtlich ist, so mufs man die Auflösung, ehe man sie mit zweifach kohlensaurem Kali vermischt, mit sehr vielem Wasser verdünnen; und dennoch hat man zu befürchten, dafs die gefällte Thonerde zweifach kohlensaure Kalkerde enthält. — Ist die Auflösung, in welcher die Erden enthalten sind, ziemlich sauer, so ist es nicht nöthig zur Fällung der Thonerde zweifach kohlensaures Alkali anzuwenden. Das einfach kohlensaure Kali oder Natron thut dann dieselben Dienste, indem die Kohlensäure des zuerst hinzugefügten kohlensauren Alkali's sich mit dem später hinzugesetzten zu Bicarbonat verbindet.

Trennung der Thonerde von der Strontianerde. — Zur Trennung der Thonerde von der Strontianerde bedient man sich des reinen Ammoniaks, eben so wie bei der Trennung der Thonerde von der Kalkerde. Auch hier ist dieselbe Vorsichtsmaafsregel zu beob-

achten. Man mufs die gefällte Thonerde sehr sch
und gegen den Zutritt der Luft geschützt filtriren, da
sie nicht durch kohlensaure Strontianerde verunrei
werde; denn Auflösungen von Strontianerde, wenn
mit Ammoniak gemischt sind, ziehen, wie die Kalke
auflösungen unter gleichen Umständen, Kohlensäure
der atmosphärischen Luft an.

Trennung der Thonerde von der Bar
erde. — Die Trennung der Thonerde von der Ba
erde geschieht durch Schwefelsäure, wodurch die Ba
erde gefällt wird. Aus der von der schwefelsauren
ryterde abfiltrirten Flüssigkeit wird die Thonerde d
Ammoniak, oder besser durch kohlensaures Ammon
niedergeschlagen.

Trennung der Thonerde von den Alkal
— Die Trennung der Thonerde von den feuerbestä
gen Alkalien geschieht durch Ammoniak, oder besser d
kohlensaures Ammoniak, wodurch die Thonerde ge
wird. Die abfiltrirte Flüssigkeit dampft man bis zur Tr
nifs ab, und glüht darauf die trockne Masse in einem t
ten Platintiegel; hierdurch wird das ammoniakalische
das durch die Verbindung des Ammoniaks mit der Sä
woran die Thonerde gebunden war, entstanden ist,
flüchtigt, und das Alkali bleibt mit der Säure zurück,
welcher es in der Auflösung vor der Trennung von
Thonerde verbunden war. Ist die Säure, mit wel
Thonerde und Alkali verbunden waren, Schwefels
so mufs das schwefelsaure Alkali beim Glühen noch
kohlensaurem Ammoniak auf die Weise behandelt
den, wie es S. 3. gezeigt worden ist.

Trennung der Thonerde von der Talke
Kalkerde und den Alkalien. — Hat man Thor
zu trennen von Talkerde, Kalkerde und einem feu
ständigen Alkali, welche Trennungen häufig, vorzü
bei Mineralanalysen, vorkommen, so setzt man zur
lösung dieser Substanzen zuerst Chlorwasserstoff-A

niak, und fügt dann reines Ammoniak, wodurch Thonerde mit etwas Talkerde gefällt wird, hinzu. Ist die Auflösung sehr sauer, so ist der Zusatz von Chlorwasserstoff-Ammoniak nicht nöthig. Der Niederschlag wird schnell filtrirt, damit er nicht mit kohlensaurer Kalkerde verunreinigt werde. Die Kalkerde wird aus der abfiltrirten Flüssigkeit durch oxalsaures Ammoniak gefällt. Man trennt darauf die kleine Menge Talkerde, die zugleich mit der Thonerde gefällt worden ist, durch Kaliauflösung, und löst sie in einer Säure auf. Man kann die Auflösung derselben zu der von der oxalsauren Kalkerde abfiltrirten Flüssigkeit setzen; da sie indessen etwas Alkali enthalten könnte, so ist es besser, sie als phosphorsaure Ammoniak-Talkerde zu fällen. Die von der Kalkerde getrennte Flüssigkeit dampft man bis zur Trocknifs ab, und glüht die trockne Masse, um die ammoniakalischen Salze zu verjagen; darauf setzt man vorsichtig Schwefelsäure hinzu, erhitzt das Ganze, und glüht es zuletzt gelinde. Die schwefelsaure Talkerde trennt man nun vom schwefelsauren Alkali auf die Weise, wie es oben, S. 38., angegeben worden ist. War in der Auflösung nur Chlorwasserstoffsäure, und keine Schwefelsäure, oder eine andere Säure enthalten, so kann auch die Trennung nach der Methode, die S. 41. angeführt ist, geschehen.

## IX. Beryllium.

**Bestimmung des Berylliums und der Beryllerde.** — Die Beryllerde wird aus ihren Auflösungen durch reines Ammoniak vollständig gefällt. Der Niederschlag hat viel Aehnlichkeit mit gefällter Thonerde; er ist ebenfalls sehr voluminös, schwindet aber beim Trocknen sehr zusammen.

**Trennung der Beryllerde von der Thonerde.** — Die gewöhnlichste Trennungsmethode der Beryllerde von der Thonerde beruht auf der Löslichkeit

ersterer in kohlensaurem Ammoniak. Die Trennung kann nach zwei Methoden geschehen. Nach der einen Methode setzt man zu der Flüssigkeit, worin die Thonerde und Beryllerde enthalten sind, eine concentrirte Auflösung von kohlensaurem Ammoniak, verschliefst das Gefäfs, und läfst das Ganze unter öfterem Umschütteln ziemlich lange stehen. Es ist nothwendig, dafs das kohlensaure Ammoniak in einem sehr grofsen Ueberschusse hinzugesetzt wird, denn eine kleine Menge desselben fällt die Beryllerde, und nur eine sehr grofse Menge desselben löst den anfangs gebildeten Niederschlag nach und nach wieder auf. Man wird daher sehen, dafs nach dem Zusetzen des überschüssigen kohlensauren Ammoniaks der voluminöse Niederschlag sich allmählig vermindert, weil die Beryllerde sich nach und nach auflöst. Man filtrirt darauf die Thonerde, süfst sie aus, und bestimmt, wenn sie getrocknet und geglüht worden ist, ihr Gewicht.

Die von der Thonerde abfiltrirte Flüssigkeit wird in einer Porcellanschale, oder besser in einer Platinschale, bis zur Trocknifs abgedampft. In dem Maafse, wie sich das kohlensaure Ammoniak verflüchtigt, schlägt sich die Beryllerde nieder und trübt die Flüssigkeit. Die trockne Masse besteht aus Beryllerde und einem Salze, welches das Ammoniak mit der Säure gebildet hat, mit welcher die Beryllerde und Thonerde verbunden waren. Man glüht die trockne Masse, wodurch das ammoniakalische Salz sich verflüchtigt und nur Beryllerde zurückbleibt, deren Gewicht man bestimmt. — Waren in der Flüssigkeit vor der Trennung beider Erden feuerbeständige Bestandtheile, so übersättigt man das kohlensaure Ammoniak vorsichtig durch Chlorwasserstoffsäure, läfst die Auflösung längere Zeit stehen, bis alle Kohlensäure sich entfernt hat, und fällt die Beryllerde durch Ammoniak.

Die zweite Methode, Beryllerde von Thonerde zu trennen, ist folgende: Man schlägt beide Erden gemeinschaftlich durch reines Ammoniak nieder. Den volumi-

nösen feuchten Niederschlag nimmt man vom Filtrum, behandelt dieses darauf mit Chlorwasserstoffsäure und süfst es gut aus. Diese Auflösung und den feuchten Niederschlag bringt man zusammen in eine Flasche, und digerirt sie ziemlich lange mit einem Uebermaafse von kohlensaurem Ammoniak, wodurch nach und nach die Beryllerde aufgelöst wird. Die fernere Behandlung ist nun gerade so, wie bei der ersten Methode. Wenn man blofs Beryllerde von Thonerde zu trennen hat, so ist die erste Methode der zweiten vorzuziehen; dahingegen wird diese in manchen Fällen angewandt, wenn beide gemeinschaftlich niedergeschlagen werden müssen, um sie auf diese Weise von andern Substanzen zu trennen.

Berthier hat folgende Methode vorgeschlagen, um Beryllerde von der Thonerde zu trennen. Man fällt beide Erden aus ihrer Auflösung gemeinschaftlich durch Ammoniak. Nach dem Auswaschen wird der Niederschlag mit Wasser angerührt, und durch dasselbe schweflichtsaures Gas geleitet, bis Alles wieder aufgelöst ist; man kocht darauf die Auflösung so lange, als noch schweflichte Säure entweicht. Es fällt dabei basisch schweflichtsaure Thonerde als ein schweres Pulver nieder, welches leicht getrennt und ausgewaschen werden kann. Die Beryllerde bleibt in der Flüssigkeit aufgelöst, und kann aus derselben durch Ammoniak gefällt werden. Diese Trennungsmethode soll noch schärfer sein, als die vermittelst kohlensauren Ammoniaks, weil dieses mit der Beryllerde stets noch eine kleine Menge Thonerde auflöst.

Trennung der Beryllerde von der Talkerde. — Die Trennung der Beryllerde von der Talkerde kann gerade so geschehen, wie die Trennung der Thonerde von der Talkerde nach der ersten Methode, die S. 45. angegeben worden ist; denn die Beryllerde ist, wie die Thonerde, leicht auflöslich in einer Auflösung von reinem Kali.

Trennung der Beryllerde von der Kalk-

**erde, Strontianerde, Baryterde und den Alk lien.** — Auch die Trennung der Beryllerde von d Kalkerde geschieht gerade so, wie die Trennung der Tho erde von der Kalkerde vermittelst Ammoniak (S. 48. eben so die Trennung der Beryllerde von der Stronti erde, Baryterde und den feuerbeständigen Alkalien.

## X. Thorium.

**Bestimmung des Thoriums und der Tho erde.** — Die Thorerde wird aus ihren Auflösungen du reines Ammoniak, so wie auch durch eine Auflösung v reinem Kali, vollständig gefällt. Der entstandene Nied schlag läfst sich, besonders wenn eine Kaliauflösung z Fällung angewandt wurde, schwer, wie ein Niederschl der aus Thonerde besteht, auswaschen.

Die Thonerde kann indessen noch, nach Berzeli (Poggendorff's Annal., Bd. XVI. S. 410.), auf e eigenthümliche Weise gefällt und von andern Substanz getrennt werden. Setzt man zu der Auflösung der Th erde in einer Säure schwefelsaures Kali in fester Fo so zeigt sich zwar im Anfange keine Fällung, aber mählig fängt die Auflösung an trübe zu werden, und dem Maafse, wie sich das Salz auflöst, setzt sich in Flüssigkeit und an die Wände des Glases ein weif Krystallmehl ab, welches schwefelsaures Thorerde-K ist. Wenn die Auflösung der Thorerde neutral oder s concentrirt ist, so erhält man auf diese Weise nicht ganzen Gehalt der Thorerde als schwefelsaures Thorer Kali ausgefällt, weil sich das schwefelsaure Kali bald einer dünnen Rinde vom Doppelsalz überzieht, wel man durch Umschütteln nicht vollständig davon abs dern kann, so dafs deshalb die Thorerde auf diese We nicht vollständig ausgefällt wird. Wenn man indes eine durch's Kochen gesättigte und heifse Auflösung v schwefelsaurem Kali anwendet, und diese hinzusetzt,

lange sich noch eine Trübung zeigt, so ist nach dem Erkalten die Thorerde vollständig gefällt worden, selbst wenn die Auflösung Säure im Ueberschufs enthielt. Es ist indessen gut, eine sehr saure Auflösung der Thorerde durch Ammoniak, vor dem Zusetzen des schwefelsauren Kali's, der Sättigung nahe zu bringen. Das gefällte Doppelsalz mufs mit einer kalten und gesättigten Auflösung von schwefelsaurem Kali ausgewaschen werden, in welcher es ganz unauflöslich ist. Es wird darauf auf dem Filtrum mit kochendem Wasser übergossen, von welchem es ohne Rückstand aufgelöst wird. Aus der Auflösung wird dann durch eine Auflösung von reinem Kali die Thorerde gefällt.

Trennung der Thorerde von der Thonerde und Beryllerde. — Diese Trennung geschieht vermittelst einer Auflösung von reinem Kali, in welchem letztere Erden auflöslich sind. Die Auflösung, welche die Erden enthält, wird mit einem Ueberschusse von Kalilösung gefällt, und der entstandene Niederschlag der Thorerde mit derselben noch gekocht. Aus der von derselben abfiltrirten alkalischen Flüssigkeit können die Thonerde sowohl, als auch die Beryllerde auf die Weise gefällt werden, wie es oben angegeben worden ist.

Trennung der Thorerde von der Talkerde. — Diese Trennung ist von Berzelius auf die Weise bewerkstelligt worden, dafs er zu der sauren Auflösung beider in Chlorwasserstoffsäure Ammoniak setzte, wodurch die Thorerde gefällt wurde, die Talkerde indessen wegen des entstandenen Chlorwasserstoff-Ammoniaks aufgelöst blieb.

Trennung der Thorerde von der Kalkerde. — Diese kann leicht, wenn beide Erden aufgelöst sind, durch Ammoniak geschehen. Die gefällte Thorerde mufs schnell filtrirt werden, weil sie sonst beim Zutritt der Luft durch kohlensaure Kalkerde verunreinigt werden könnte.

Trennung der Thorerde von den Alkali
— Sie geschieht ebenfalls durch Ammoniak.

## XI. Yttrium.

Bestimmung des Yttriums und der Ytt
erde. — Die Yttererde kann aus ihren Auflösun
durch reine Alkalien gefällt werden. Es ist, nach B
lin, nicht vortheilhaft, zur Fällung der Yttererde
reine Ammoniak anzuwenden, weil das Hydrat der Erd
geringer Menge in dem neu gebildeten Ammoniaksalze
löst. Es ist am besten, sich zur Fällung des reinen K
zu bedienen, doch in vielen Fällen, in welchen
nicht gebraucht werden kann, mufs man sich des Am
niaks bedienen. Doch auch das Kali fällt aus der sch
felsauren, so wie aus der salpetersauren Yttererde
sche Salze. Hat man daher bei Analysen die Ytter
aus einer Auflösung, welche Schwefelsäure enthält,
mittelst einer Kaliauflösung zu fällen, so läfst man
tere mit dem Niederschlage einige Zeit digeriren.
gefällte basische schwefelsaure Salz wird geglüht, w
ein Theil der Schwefelsäure verflüchtigt wird, darau
verdünnter Salpetersäure oder in Chlorwasserstoffs
gelöst und wiederum mit Kalilösung gefällt.

Eine gute Methode, die Yttererde aus vielen A
sungen auszuscheiden, ist, sie als oxalsaures Salz zu
len. Die oxalsaure Yttererde ist vollkommen unlö
im Wasser, in einem Ueberschusse von Oxalsäure,
selbst in sehr verdünnter Salpeter- und Chlorwassers
säure. Man macht daher die Auflösung, aus welcher
Yttererde geschieden werden soll, neutral oder sehr schw
sauer durch Chlorwasserstoffsäure, und setzt dann
Auflösung von Oxalsäure hinzu. Durch's Glühen
wandelt sich die oxalsaure Yttererde sehr leicht in r
Yttererde, die frei von Kohlensäure ist.

Trennung der Yttererde von der Thon

und der Beryllerde. — Von der Thonerde und Beryllerde trennt man die Yttererde, wenn man die Auflösung derselben mit einer Kaliauflösung erhitzt und sie längere Zeit mit derselben digeriren läſst; es werden hierdurch die Thonerde und die Beryllerde aufgelöst.

Trennung der Yttererde von der Talkerde. — Von der Talkerde kann man die Yttererde durch Ammoniak trennen, nachdem man zu der Auflösung Chlorwasserstoff-Ammoniak gesetzt hat.

Trennung der Yttererde von der Kalkerde, Strontianerde, Baryterde und den Alkalien. — Die Trennung der Yttererde von diesen Basen geschieht auf eben die Weise, wie die Trennung der Thonerde von denselben. Man muſs sich in diesen Fällen zur Fällung der Yttererde des Ammoniaks bedienen.

## XII. Cerium.

Bestimmung des Ceriums und der Ceroxyde. — Die Oxyde des Ceriums können aus ihren Auflösungen durch reines Ammoniak niedergeschlagen werden; besser aber noch geschieht dies durch eine Auflösung von reinem Kali, denn Ammoniak fällt, nach Berzelius, fast nur basische Salze. Der Niederschlag wird getrocknet, geglüht und gewogen. Nach dem Glühen besteht er immer aus Ceroxyd, wenn er auch vor dem Glühen aus Ceroxydul bestand. Wenn Oxydul in der zu untersuchenden Substanz vorhanden ist, so muſs die Menge desselben aus der gefundenen Menge des Oxyds berechnet werden.

Trennung der Ceroxyde von der Yttererde. — Die Ceroxyde werden von der Yttererde, mit welcher sie sehr häufig zusammen vorkommen, nach Berzelius, auf eine ähnliche Weise geschieden, wie die Thorerde von mehreren Substanzen getrennt werden kann. Man setzt zu der Auflösung, welche Yttererde und die Oxyde

des Ceriums, oder nur eins derselben enthält, sie
nun sauer oder neutral sein, eine Kruste von kryst
sirtem schwefelsauren Kali; dies geschieht am besten
dafs die Kruste noch über die Oberfläche der Auflös
hervorragt, damit alle Theile der Flüssigkeit mit sch
felsaurem Kali gesättigt werden können. Die Cerox
sowohl, als auch die Yttererde haben die Eigensc
sich mit Kali und Schwefelsäure zu Doppelsalzen zu
binden; von diesen ist aber das durch Yttererde g
dete auflöslich, das durch die Ceroxyde gebildete hi
gen unauflöslich in einer gesättigten Auflösung von sc
felsaurem Kali. Der durch die Ceroxyde entsteh
Niederschlag ist pulverig, und hat, wenn er Cerox
enthält, eine weifse Farbe; enthält er aber Ceroxyd
ist er citronengelb. Man läfst ihn sich absetzen und
trirt ihn nach 24 Stunden, wenn die Auflösung mit sc
felsaurem Kali gesättigt ist; darauf wäscht man ihn
einer concentrirten Auflösung von schwefelsaurem
aus. Alsdann wird er in kochend heifsem Wasser
gelöst, und die Auflösung mit reiner Kaliauflösung, i
nem ziemlichen Ueberschusse, niedergeschlagen und
mit warm digerirt; versäumt man diese Vorsicht, so
hält der Niederschlag leicht basische Salze. Wenn
Gefällte ausgesüfst ist, wird es geglüht, wodurch es
metbraun wird und sich vollständig in Ceroxyd ver
delt, wenn auch vorher Ceroxydul vorhanden war.
Flüssigkeit, aus welcher die Ceroxyde geschieden
enthält nun schwefelsaures Yttererde-Kali; man fäll
ihr die Yttererde durch Kaliauflösung, und behandel
gefällte Yttererde auf die Weise, wie es S. 58. erw
worden ist.

T r e n n u n g d e r C e r o x y d e v o n d e n E r
u n d d e n A l k a l i e n. — Von der Beryllerde, Thor
Talkerde, Kalkerde, Strontianerde, Baryterde und
feuerbeständigen Alkalien trennt man die Ceroxyd
die Weise, wie man die Yttererde von diesen Sub
zen trennt.

# XIII. Zirconium.

Bestimmung des Zirconiums und der Zirconerde. — Die Zirconerde wird aus ihren Auflösungen durch reines Ammoniak, und auch durch reine Kaliauflösung niedergeschlagen, doch fällt ersteres sehr oft nur basische Salze, nicht reine Zirconerde. Der ausgewaschene voluminöse Niederschlag wird nach dem Aussüfsen vorsichtig geglüht, wobei eine Feuererscheinung statt findet, und dann gewogen.

Auch wenn eine Auflösung eines Zirconerdesalzes mit einer Auflösung von schwefelsaurem Kali vermischt wird, so fällt, nach Berzelius (Poggendorff's Annalen, Bd. IV. S. 136.), Zirconerde nieder. Setzt man so viel schwefelsaures Kali in Krystallen hinzu, dafs die Flüssigkeit damit gesättigt wird, so wird der gröfste Theil der Zirconerde niedergeschlagen; die vollkommene Ausscheidung derselben geschieht, wenn man die Säure in der Auflösung genau mit Kali neutralisirt. Es bildet sich hierbei eine basische schwefelsaure Zirconerde, die Kali enthält; sie ist in reinem Wasser zum Theil auflöslich, und mufs deshalb mit Wasser, das etwas Ammoniak enthält, ausgewaschen werden. Das Salz wird hernach mit reiner Kaliauflösung gekocht; es bleibt dann das Hydrat der Zirconerde rein zurück. Hierdurch kann die Zirconerde von manchen Substanzen getrennt werden.

Trennung der Zirconerde von den Erden und den Alkalien. — Die Zirconerde ist, wie die Ceroxyde, die Yttererde und vorzüglich die Beryllerde, in kohlensauren Alkalien auflöslich; besonders leicht aber löst sie sich, nach Berzelius, in Auflösungen von zweifach kohlensaurem Kali und Natron auf, jedoch wird die bereits gefällte Zirconerde sehr langsam von den Auflösungen derselben gelöst. Wenn man aber eine Auflösung der Zirconerde in die Auflösungen von zwei-

wird von der Oberfläche aus braunschwarz. Man
wandelt diesen Niederschlag durch sehr starkes Glü
ebenfalls in Manganoxyd-Oxydul.

Indessen nur in wenigen Fällen bedient man
des reinen Kali's zur Fällung des Manganoxyduls;
zieht gewöhnlich das kohlensaure Alkali vor.

Das Manganoxydul kann zwar, wenn es allei
einer Flüssigkeit enthalten ist, aus welcher keine an
Substanz quantitativ geschieden werden soll, und di
ſser Manganoxydul keine feuerbeständigen Bestandt
enthält, als schwefelsaures Salz bestimmt werden;
geschieht dies nicht so gut, wie bei der Talkerde. W
schwefelsaures Manganoxydul beim Zutritt der Luf
glüht wird, so verliert es einen geringen Theil s
Säure, und daher kommt es, daſs nach dem Glühen
sehr kleine Menge des Salzes durch Wasser nicht
aufgelöst wird. Indessen ist diese Menge eigentlic
gering, wenn das schwefelsaure Manganoxydul sch
geglüht worden ist, und in sehr vielen Fällen kan
diese Weise das Manganoxydul auf eine wenig ums
liche Weise quantitativ bestimmt werden. Das V
ren ist hierbei übrigens ganz eben so, wie das be
Talkerde, welches oben, S. 28., beschrieben ist.
hierbei gut, einen sehr groſsen Ueberschuſs von S
felsäure zu vermeiden, da es schwer ist, denselben
Verlust des Rückstandes zu verjagen.

**Bestimmung des Manganoxyds und des gansuperoxyds.** — Ist in einer Flüssigkeit das
gan als Oxyd enthalten, was nur selten der Fall i
kann man dieses durch Ammoniak niederschlagen.
erhaltene Niederschlag von Manganoxyd verwande
bei starkem Glühen in Manganoxyd-Oxydul; da abe
bei bedeutenden Mengen eine so starke Hitze gehör
sie oft nicht durch eine Spirituslampe mit doppelten
zuge hervorgebracht werden kann, und da man auch
schwächeres Erhitzen nicht ganz sicher sein kann, d

Oxyd keinen Sauerstoff verliere, so ist es oft gut, das Oxyd vorher in der Flüssigkeit in Oxydul, oder, wenn das Mangan als das dem Oxyde entsprechende Chlorid in einer Flüssigkeit enthalten ist, dasselbe in Chlorür zu verwandeln. Dies geschieht am leichtesten auf die Weise, daſs man zu der Auflösung Chlorwasserstoffsäure setzt und sie längere Zeit erwärmt; es wird dann unter Chlorentwickelung das Chlorid in Chlorür umgeändert. Man muſs nicht, statt der Chlorwasserstoffsäure, Zucker, Gummi oder andere organische Substanzen zu der Auflösung setzen, wie dies vorgeschlagen ist; die Verwandlung des Oxyds in Oxydul wird zwar dadurch bewirkt, aber die Gegenwart von nicht flüchtigen organischen Stoffen kann in sehr vielen Fällen nachtheilig wirken, und die Fällung vieler Substanzen durch Alkalien ganz hindern. Am besten würde sich, wenn man auf solche Weise das Oxyd in Oxydul verwandeln wollte, Alkohol dazu eignen.

Hat man Manganoxyd, das in der Natur im reinen Zustande, und in seiner Verbindung mit Wasser vorkommt, oder hat man Mangansuperoxyd und Substanzen, die dasselbe enthalten, zu untersuchen, so ist es am besten, diese, wenn sie keine andere feuerbeständige Bestandtheile als Mangan enthalten, so lange zu glühen, bis sie vollständig in Manganoxyd-Oxydul verwandelt sind. Der Gewichtsverlust besteht in Sauerstoff, wenn keine flüchtige Substanzen, wie z. B. Wasser, in der Verbindung enthalten waren. Wie man das Gewicht des Wassers bestimmt, wird erst weiter unten (beim Wasserstoff) erörtert werden.

Das Manganoxyd-Oxydul ist eine Oxydationsstufe des Mangans, die, nach Arfvedson's Versuchen (*Afhandlingar i Fysik*, T. VI. p. 227.), sich durch Rothglühhitze nicht verändert. Manganoxydul und kohlensaures Manganoxydul können leicht darin verwandelt werden, wenn man sie in einem Platintiegel über der Spirituslampe mit doppeltem Luftzuge stark glüht, und den

beider wird mit so viel Chlorwasserstoff-Ammoniak
setzt, daſs durch nachher hinzugefügtes Ammoniak
Niederschlag mehr hervorgebracht wird. Ist die A
sung sauer, so ist der Zusatz von Chlorwasserstoff-
moniak nicht nöthig, weil durch die Sättigung mit Am
niak genug eines ammoniakalischen Salzes entsteht.
setzt darauf so viel Schwefelwasserstoff-Ammoniak h
bis alles Manganoxydul als Schwefelmangan gefäll
Hierbei ist es selbst nicht nothwendig, daſs das Sc
felwasserstoff-Ammoniak kein freies Ammoniak entl
Das Manganoxydul wird als Schwefelmangan mit fl
rother, in gröſserer Menge mit mehr in's Rothe spi
der Farbe gefällt. Es enthält kein Schwefelmagne
wenn nicht zu wenig Schwefelwasserstoff-Ammoniak
zugefügt worden ist. Wenn sich alles vollständig
setzt hat, wird es filtrirt; wollte man früher filtriren
der Niederschlag sich vollständig abgesetzt hat, so v
die Flüssigkeit zu langsam durch's Papier laufen.
Schwefelmangan wird darauf nicht mit reinem W
ausgesüſst, sondern mit Wasser, zu welchem man S
felwasserstoff-Ammoniak gesetzt hat. Zu diesem Zw
vermischt man ungefähr ein bis zwei Tropfen mit
Loth Wasser.

Nach dem Aussüſsen verändert das Schwefelm
auf dem Filtrum sehr bald seine Farbe; es oxydir
und wird auf der Oberfläche braun und endlich sch
Es ist hierbei, wegen der schnellen Oxydirung des S
felmangans, durchaus nothwendig, hinter einander
triren und auszusüſsen. Wegen der schnellen O
barkeit des erhaltenen Schwefelmangans ist es au
möglich, aus dem Gewichte desselben die Meng
Manganoxyduls zu berechnen. Man bringt es dah
dem feuchten Filtrum behutsam in ein Becherglas
übergieſst es mit Chlorwasserstoffsäure. Es entw
sich nun Schwefelwasserstoffgas. Man erwärmt da
sehr gelinde so lange, bis die Flüssigkeit nicht meh

Schwefelwasserstoffgas riecht; darauf filtrirt man die Flüssigkeit, und fällt daraus das Manganoxydul durch kohlensaures Alkali. Man kann das Manganoxydul auch in schwefelsaures Manganoxydul auf die Art, wie es oben, S. 64., angegeben ist, verwandeln.

Die vom Schwefelmangan abfiltrirte Flüssigkeit enthält nun die ganze Menge der Talkerde. Man macht sie zuerst durch Chlorwasserstoffsäure sauer, um das überschüssig zugesetzte Schwefelwasserstoff-Ammoniak zu zerstören, und digerirt die Flüssigkeit längere Zeit bei gelinder Hitze so lange, bis sie nicht mehr nach Schwefelwasserstoff riecht. Dann filtrirt man die Flüssigkeit, aus der sich fein zertheilter Schwefel abgeschieden hat, und bestimmt die Talkerde in derselben quantitativ. Man fällt sie entweder durch kohlensaures Alkali, oder besser, man verwandelt sie in schwefelsaure Talkerde.

Oft auch werden Talkerde und Manganoxydul gemeinschaftlich durch kohlensaures Kali niedergeschlagen, dann in Chlorwasserstoffsäure gelöst, und auf die Weise getrennt, wie es so eben beschrieben worden ist.

Eine andere Methode, Manganoxydul von Talkerde zu trennen, hat Stromeyer (Poggendorff's Annalen, Bd. XI. S. 169.) angegeben. Man leitet durch die Flüssigkeit, welche beide Substanzen aufgelöst enthält, einen Strom von Chlorgas. Die Auflösung der Substanzen ist gewöhnlich durch Chlorwasserstoffsäure bewirkt worden. In der Kälte bildet sich darin durch hineingeleitetes Chlorgas Manganchlorid. Durch eine Auflösung von zweifach kohlensaurem Kali wird aus dieser Auflösung Manganoxyd gefällt, während die Talkerde dadurch nicht niedergeschlagen wird. Aus der abfiltrirten Flüssigkeit kann dieselbe durch Abdampfung bis zur Trocknifs bei starker Hitze erhalten werden. Stromeyer schreibt zur Fällung der Talkerde eine Auflösung von phosphorsaurem Natron, zu welcher Ammoniak hinzugesetzt worden ist, vor. — Statt des Chlorgases kann man sich, wenn

nur kleine Mengen von Manganoxydul von der Talkerde zu trennen sind, des Chlorwassers, oder bei gröfseren Mengen auch mit Vortheil des Broms bedienen.

Trennung des Manganoxyduls von der Kalkerde. — Die Trennung des Manganoxyduls von der Kalkerde kann auf mehrere Arten geschehen. Ist nur sehr wenig Manganoxydul von sehr vieler Kalkerde zu trennen, so setzt man zu der mit Wasser ziemlich verdünnten Auflösung eine hinlängliche Menge von Chlorwasserstoff-Ammoniak, so dafs, wenn sie nun mit Ammoniak etwas übersättigt wird, kein Niederschlag entsteht. Ist die Auflösung sauer, so ist der Zusatz von Chlorwasserstoff-Ammoniak nicht nöthig. Man fällt die Kalkerde durch oxalsaures Ammoniak, und erwärmt darauf das Ganze, um die oxalsaure Kalkerde recht bald filtriren zu können; denn geschieht dies nach längerer Zeit, so wird sie dadurch, dafs in der ammoniakalischen Flüssigkeit das Manganoxydul sich höher oxydirt und sich ausscheidet, mit etwas Manganoxyd verunreinigt. — Aus der von der oxalsauren Kalkerde abfiltrirten Flüssigkeit wird nun das Manganoxydul gefällt; man kann dasselbe auch in schwefelsaures Manganoxydul verwandeln.

Die eben beschriebene Methode ist indessen nicht anwendbar, wenn viel Manganoxydul von Kalkerde getrennt werden soll. Denn in diesem Falle ist nicht nur die Verunreinigung der oxalsauren Kalkerde mit Manganoxyd weit schwieriger zu verhindern, sondern es kann sich in der That mit der oxalsauren Kalkerde etwas oxalsaures Manganoxydul niederschlagen, besonders wenn die Flüssigkeit nicht sehr verdünnt ist.

In diesem Falle mufs man daher auf eine andere Weise verfahren. Man setzt zu der Flüssigkeit so viel Chlorwasserstoff-Ammoniak, dafs durch hinzugefügtes Ammoniak kein Niederschlag entsteht. Dieser Zusatz von Chlorwasserstoff-Ammoniak ist nicht nothwendig, wenn die Auflösung sauer ist, weil durch Uebersättigung der

nur kleine Mengen von Manganoxydul von der Talke
zu trennen sind, des Chlorwassers, oder bei gröfse
Mengen auch mit Vortheil des Broms bedienen.

Trennung des Manganoxyduls von der Ka
erde. — Die Trennung des Manganoxyduls von
Kalkerde kann auf mehrere Arten geschehen. Ist
sehr wenig Manganoxydul von sehr vieler Kalkerde
trennen, so setzt man zu der mit Wasser ziemlich
dünnten Auflösung eine hinlängliche Menge von Ch
wasserstoff-Ammoniak, so dafs, wenn sie nun mit Am
niak etwas übersättigt wird, kein Niederschlag entst
Ist die Auflösung sauer, so ist der Zusatz von Chlorw
serstoff-Ammoniak nicht nöthig. Man fällt die Kalke
durch oxalsaures Ammoniak, und erwärmt darauf
Ganze, um die oxalsaure Kalkerde recht bald filtriren
können; denn geschieht dies nach längerer Zeit, so w
sie dadurch, dafs in der ammoniakalischen Flüssigkeit
Manganoxydul sich höher oxydirt und sich ausschei
mit etwas Manganoxyd verunreinigt. — Aus der von
oxalsauren Kalkerde abfiltrirten Flüssigkeit wird nun
Manganoxydul gefällt; man kann dasselbe auch in sch
felsaures Manganoxydul verwandeln.

Die eben beschriebene Methode ist indessen n
anwendbar, wenn viel Manganoxydul von Kalkerde
trennt werden soll. Denn in diesem Falle ist nicht
die Verunreinigung der oxalsauren Kalkerde mit Man
oxyd weit schwieriger zu verhindern, sondern es k
sich in der That mit der oxalsauren Kalkerde etwas o
saures Manganoxydul niederschlagen, besonders wenn
Flüssigkeit nicht sehr verdünnt ist.

In diesem Falle mufs man daher auf eine an
Weise verfahren. Man setzt zu der Flüssigkeit so
Chlorwasserstoff-Ammoniak, dafs durch hinzugefügtes
moniak kein Niederschlag entsteht. Dieser Zusatz
Chlorwasserstoff-Ammoniak ist nicht nothwendig, w
die Auflösung sauer ist, weil durch Uebersättigung

Chlorid oder Bromid verwandelt worden ist, bringt m
die Flüssigkeit in eine Flasche, welche verkorkt werd
kann. In derselben fällt man vermittelst eines klein
Ueberschusses von verdünntem Ammoniak das Mang
oxyd, verschliefst die Flasche gegen den Zutritt der
mosphärischen Luft, und läfst das Oxyd sich vollstän
absondern. Man trennt darauf die klare Flüssigkeit, sü
das Manganoxyd sehr schnell aus, damit es nicht du
kohlensaure Kalkerde verunreinigt werde, und fällt
der filtrirten Flüssigkeit die Kalkerde durch oxalsau
Ammoniak.

Enthält eine ausgeschiedene oxalsaure Kalkerde
was oxalsaures Manganoxydul, so mufs sie nach d
Glühen mit sehr verdünnter Salpetersäure behandelt w
den, welche die kohlensaure Kalkerde leicht auflöst,
entstandene Manganoxyd-Oxydul aber ungelöst zurü
läfst.

Trennung des Manganoxyduls von der Th
erde, Talkerde und Kalkerde. — Sollen Thone
Talkerde und Kalkerde von Manganoxydul getrennt w
den, so ist der Gang der Untersuchung verschieden,
nachdem die Menge des Manganoxyduls geringer o
bedeutender ist. Im erstern Falle wird die Flüssig
mit Chlorwasserstoff-Ammoniak versetzt, was nicht n
wendig ist, wenn sie freie Säure enthält; darauf w
mit Ammoniak die Thonerde niedergeschlagen, mit w
cher zugleich immer geringe Mengen von Talkerde
Manganoxydul niederfallen. Während des Filtrirens w
die Thonerde so viel wie möglich gegen den Zutritt
atmosphärischen Luft geschützt, damit sie nicht durch k
lensaure Kalkerde verunreinigt werde. Aus der abfil
ten Flüssigkeit wird darauf die Kalkerde durch oxal
res Ammoniak gefällt. Die Thonerde wird dann, um
ihr die geringe Mengen von Manganoxydul und Talk
zu trennen, mit Kali auf die Weise behandelt, wi
oben, S. 45., angegeben ist; die kleinen Mengen

man nicht Chlorwasserstoff-Ammoniak, sondern nur A
moniak hinzuzusetzen. Darauf fällt man das Manganox
dul als Schwefelmangan. Beim Filtriren desselben m
man den Zutritt der atmosphärischen Luft vermeiden,
mit keine kohlensaure Strontianerde sich bilde. Die v
Schwefelmangan abfiltrirte Flüssigkeit macht man nun sau
filtrirt sie vom ausgeschiedenen Schwefel, und scheidet
ihr die Strontianerde. Diese Methode ist der vorzu
hen, nach welcher die Strontianerde durch Schwefelsä
gefällt wird, weil die schwefelsaure Strontianerde ni
vollkommen unlöslich im Wasser ist.

Trennung des Manganoxyduls von der B
ryterde. — Von der Baryterde trennt man das M
ganoxydul durch Schwefelsäure so, wie man die Ta
erde von der Baryterde trennt. Die Baryterde ist, n
Turner's Versuchen (Poggendorff's Annal., Bd. X
S. 218.), fast in allen Manganerzen enthalten.

Trennung des Manganoxyduls von den A
kalien. — Die Trennung des Manganoxyduls von
feuerbeständigen Alkalien ist mit keinen Schwierigkei
verbunden. Aus der ammoniakalisch gemachten Flüs
keit fällt man das Manganoxydul als Schwefelman
Die vom Schwefelmangan abfiltrirte Flüssigkeit macht
sauer, erwärmt und filtrirt sie, und bestimmt in der
trirten Flüssigkeit die Alkalien so, wie es früher a
geben worden ist.

## XV. Eisen.

Bestimmung des Eisens, des Eisenoxyd
des Eisenoxyds und des Eisenoxyd-Oxyd
— Man bestimmt die Quantität des Eisens, es mag
in der zu untersuchenden Substanz als regulinisches
sen, oder als Oxydul, Oxyd, oder Oxyd-Oxydul en
ten sein, nur als Eisenoxyd. Enthält eine Verbin
regulinisches Eisen, Oxydul, oder Oxyd-Oxydul, so

sie in Salpetersäure oder Königswasser aufgelöst; in der Auflösung ist dann das Eisen als Oxyd enthalten. Enthält eine Flüssigkeit Oxydul oder Oxyd-Oxydul, so erwärmt man sie, nachdem man etwas Salpetersäure hinzugesetzt hat, um Oxyd hervorzubringen. Ist die Auflösung sehr verdünnt, so geschieht die vollständige Oxydation vermittelst Salpetersäure oft nicht eher, als bis die Flüssigkeit beinahe bis zum Kochen erhitzt worden ist, oder wenn man, ohne Salpetersäure hinzuzusetzen, Chlorgas durch die Flüssigkeit leitet, oder eine hinreichende Menge Brom hinzusetzt, was indessen nicht so gut ist, wie die Oxydation durch Salpetersäure. Ist die Menge des Oxyduls ziemlich bedeutend, so wird die Flüssigkeit, nach Hinzusetzung der Salpetersäure und nach gehöriger Erwärmung, schwarz und fast undurchsichtig, ohne einen Niederschlag abzusetzen; sie hellt sich aber bald darauf auf, und nun kann man überzeugt sein, dafs alles Oxydul vollständig in Oxyd verwandelt worden ist. Die schwarze Farbe der Flüssigkeit rührt von Stickstoffoxyd her, das durch Zersetzung der Salpetersäure erzeugt und von noch unzersetzter Oxydulauflösung aufgelöst wird.

Hat man in einer Flüssigkeit Eisenoxyd allein niederzuschlagen, so geschieht dies durch Ammoniak. Das Eisenoxyd wird dadurch vollständig gefällt, der Niederschlag ist rothbraun, sehr voluminös und schwindet schon beim Aussüfsen, wie der der Thonerde, auf dem Filtrum etwas zusammen; beim Trocknen indefs schwindet er aufserordentlich, und nach dem Glühen bildet er eine harte, glasige, schwarzbraune Masse. Erwärmt man die Flüssigkeit nach der Fällung, so wird der Niederschlag etwas dichter und dunkler. Nach dem Trocknen wird er geglüht, wobei er oft decrepitirt, weshalb man beim anfangenden Glühen vorsichtig sein mufs. Das Oxyd verliert durch's Glühen über der Spirituslampe mit doppeltem Luftzuge keinen Sauerstoff, und selbst das Filtrum kann mit dem Eisenoxyde geglüht werden, ohne dafs dadurch etwas re-

ducirt wird, wenn der gehörige Luftstrom angebracht wi
Beim Glühen des Eisenoxyds bemerkt man manchm
aber nicht immer, eine Feuererscheinung.

Aus dem Gewichte des Oxyds berechnet man d
Menge des Metalles, des Oxyduls, oder des Oxyd-Ox
duls, wenn das Eisen als solches in der analysirten Su
stanz enthalten gewesen ist.

Das Eisenoxyd kann auch durch Kali vollständig g
fällt werden; doch ist es dann schwer auszusüfsen, u
enthält immer noch etwas Kali, wodurch man bei d
Analyse einen geringen Ueberschufs an Eisenoxyd erh
ten kann. Ist daher Eisenoxyd durch Kali niedergeschl
gen worden, so mufs man es noch feucht wieder in Chl
wasserstoffsäure auflösen und von Neuem durch Amm
niak fällen. — Auch vom kohlensauren Kali und ko
lensauren Ammoniak wird das Eisenoxyd vollständig g
fällt, wenn die Eisenoxydauflösung neutral ist; enthält
Säure, so bleibt durch das sich bildende zweifach ko
lensaure Alkali eine sehr geringe Spur von Eisenox
aufgelöst, das sich erst vollständig niederschlägt, wenn
Flüssigkeit einige Zeit hindurch erwärmt worden ist.

In sehr vielen Fällen schlägt man das Eisenoxyd
Schwefeleisen nieder, um es dadurch von andern Substa
zen zu trennen. Die Flüssigkeit wird zu dem Ende, we
sie sauer ist, mit Ammoniak neutralisirt, das auch in
nem kleinen Ueberschusse hinzugesetzt werden kann, w
durch zwar ein Niederschlag von Eisenoxyd entsteht, d
sen Entstehung indessen nicht nachtheilig ist. Nun se
man Schwefelwasserstoff-Ammoniak so lange hinzu,
alles Eisenoxyd sich in Schwefeleisen verwandelt hat,
als ein voluminöser, schwarzer Niederschlag sich sehr la
sam senkt. Wenn die darüberstehende Flüssigkeit
gelblich vom überschüssig hinzugesetzten Schwefelwass
stoff-Ammoniak ist, filtrirt man das Schwefeleisen hin
einander, und süfst es mit Wasser aus, zu dem Schw
felwasserstoff-Ammoniak hinzugesetzt worden ist.

Oft bleibt, nachdem sich das Schwefeleisen gesenkt hat, die Flüssigkeit noch grün gefärbt. Dies ist besonders der Fall, wenn in der Flüssigkeit organische Substanzen, wie z. B. Weinsteinsäure, enthalten sind. Diese Färbung rührt von fein zertheiltem Schwefeleisen her, das in der Flüssigkeit suspendirt ist, und sich oft nach langer Zeit nicht absetzt. Filtrirt man sie, so läuft sie grün gefärbt durch's Filtrum. Man braucht aber nur in diesem Falle die grün gefärbte Flüssigkeit vor dem Filtriren längere Zeit, geschützt gegen den Zutritt der Luft, auf der Kapelle gelinde zu erwärmen; es setzt sich dann das Schwefeleisen vollständig ab, und die Flüssigkeit ist nun gelblich gefärbt.

Das filtrirte Schwefeleisen oxydirt sich sehr bald auf dem Filtrum, und seine Oberfläche nimmt nach kurzer Zeit eine blasse braunröthliche Farbe an, die sich nach und nach der ganzen Masse mittheilt. Wegen dieser schnellen Oxydation ist es nicht möglich, aus dem Gewichte des Schwefeleisens die Menge des Eisenoxyds zu berechnen, sondern man mufs es in Eisenoxyd verwandeln. Man behandelt es daher ungefähr so, wie das gefällte Schwefelmangan. Das noch feuchte Schwefeleisen wird mit dem Filtrum in ein Becherglas gesetzt und mit Chlorwasserstoffsäure übergossen, wodurch es sich unter Entwickelung von Schwefelwasserstoffgas leicht auflöst; man erwärmt Alles so lange gelinde, bis sich der Geruch nach Schwefelwasserstoffgas verloren hat. Man filtrirt alsdann die Flüssigkeit, süfst das Filtrum gut aus, setzt zu der filtrirten Flüssigkeit Salpetersäure und erwärmt sie. Das Eisen, welches als Eisenoxydul in der Flüssigkeit enthalten war, wird durch die Salpetersäure in Oxyd verwandelt und darauf durch Ammoniak gefällt.

Man mufs das Schwefeleisen mit dem Filtrum nicht sogleich mit Königswasser behandeln, in der Absicht, das Eisen des Schwefeleisens in Eisenoxyd zu verwandeln. Durch Einwirkung des Königswassers auf das Papier er-

zeugen sich nämlich organische Substanzen, durch welc
die Fällung des Eisenoxyds durch Ammoniak ganz od
zum Theil verhindert werden könnte.

Fällt man Schwefeleisen, so ist es übrigens gleic
gültig, auf welcher Oxydationsstufe das Eisen in der Flü
sigkeit sich befindet. Eisenoxydul wird mit denselb
Erscheinungen vom Schwefelwasserstoff-Ammoniak gefäl
wie Eisenoxyd.

Wenn man das erhaltene Schwefeleisen stark glül
und den Zutritt der Luft nicht ganz hemmt, sondern de
selben beim Glühen so viel wie möglich befördert,
kann es dadurch schon vollständig in Eisenoxyd verwa
delt werden. Hierzu gehört indessen oft eine Hitze, d
durch eine Spirituslampe mit doppeltem Luftzuge nic
gut hervorgebracht werden kann. Es ist dies indess
leicht zu bewirken, wenn man das Schwefeleisen n
dem Filtrum in eine kleine tarirte Platinschale, oder
einen Platintiegel legt, und diesen dann in der Muf
eines kleinen Probierofens glüht. — Hat man indess
kleine Mengen von Schwefeleisen erhalten, so brauc
man diese nur im Platintiegel beim Zutritt der Luft
glühen, um sie vollständig in Eisenoxyd zu verwandeln

Trennung des Eisenoxyds vom Manganox
dul. — Die Trennung des Eisenoxyds vom Manganox
dul geschieht auf folgende Weise: Sind beide in ein
Säure, z. B. in Chlorwasserstoffsäure, aufgelöst, so se
man, besonders wenn die Menge des Manganoxyduls
Vergleich mit der des Eisenoxyds sehr grofs ist, Chl
wasserstoff-Ammoniak zu der Auflösung, und fängt da
an, dieselbe sehr genau durch Ammoniak zu sättigen.
die Flüssigkeit sehr sauer, so ist der Zusatz von Chl
wasserstoff-Ammoniak nicht nöthig, weil durch die Sät
gung mit Ammoniak genug von einem ammoniakalisch
Salze entsteht. Das Sättigen mit Ammoniak ist schw
und besonders unangenehm, wenn die Menge des Ma
ganoxyduls bedeutend ist. Wenn die Flüssigkeit de

fällen, was sehr leicht geschehen kann, weil in der A
lösung nun viel Eisenoxyd und wenig Manganoxydul e
halten ist.

Statt der bernsteinsauren Alkalien kann man s
nach Hisinger (*Afhandlingar i Fisik, T. III. p.* 15
eben so gut der benzoësauren bedienen, wodurch das
senoxyd eben so vollständig gefällt wird; man hat da
dieselben Vorsichtsmaafsregeln zu beobachten, wie
der Fällung des bernsteinsauren Eisenoxyds. Früher,
die Benzoësäure wohlfeiler als die Bernsteinsäure v
hätte man sich jener mit Vortheil zur Fällung des Ei
oxyds bedienen können; doch jetzt findet im Preise
der Säuren das Umgekehrte statt. Uebrigens ist der N
derschlag des benzoësauren Eisenoxyds noch bedeut
voluminöser, als der des bernsteinsauren, und da die B
zoësäure weit mehr Kohle enthält, als die Bernsteinsä
so mufs man beim Glühen des benzoësauren Eisenox
noch mehr befürchten, dafs etwas Oxyd reducirt we
Man kann jedoch auf dieselbe Weise durch Ammon
dem benzoësauren Eisenoxyd den gröfsten Theil der Sä
wie beim bernsteinsauren Eisenoxyd, entziehen.

Fuchs hat vorgeschlagen (Schweigger's J
buch, Bd. LXII. S. 184.), das Eisenoxyd vom Man
oxydul vermittelst kohlensaurer Kalkerde zu trennen, w
ches aus Auflösungen keine Spur von Manganoxydul f
dahingegen vollständig das Eisenoxyd niederschlägt. I
löst beide Oxyde in Chlorwasserstoffsäure auf. War
Mangan als Oxyd mit dem Eisenoxyd verbunden, so w
es bei der Auflösung, wenn dieselbe in der Wärme
schieht, in Manganchlorür verwandelt. War das E
als Oxydul vorhanden, so geschieht die Auflösun
Königswasser, um es in Oxyd zu verwandeln. Man s
bei diesen Auflösungen einen grofsen Ueberschufs
Säure zu vermeiden. In die Auflösung wird, nach
sie erwärmt worden ist, kohlensaure Kalkerde allm
in Pulverform eingetragen. Es ist am besten, sich

det sich das Eisenoxyd mit dem Ueberschusse der koh
sauren Baryterde aus, und das Manganoxydul bleibt
gelöst. Nach dem Filtriren behandelt man das Filt
mit Chlorwasserstoffsäure, und nach vollständiger Au
sung des Niederschlags fällt man durch verdünnte Sch
felsäure die Baryterde, erwärmt die Flüssigkeit, und n
Abscheidung der schwefelsauren Baryterde schlägt
das Eisenoxyd durch Ammoniak nieder. — Vom M
ganoxydul ist bei gehöriger Vorsicht nichts gefällt
den. Die Flüssigkeit wird ebenfalls mit verdünnter Sch
felsäure versetzt, um die aufgelöste Baryterde zu fällen,
nach Abscheidung der schwefelsauren Baryterde fällt
das Manganoxydul.

Bei diesen Trennungen ist es nothwendig, dafs
der Auflösung, welche das Eisenoxyd und das Man
oxydul enthält, keine Schwefelsäure vorhanden sei. E
so wenig darf auch Phosphorsäure oder Arseniksäure
gegen sein.

Es giebt Fälle, wo diese Trennung durch koh
saure Baryterde der vermittelst bernsteinsauren Am
niaks vorzuziehen ist; aber in den meisten Fällen
letztere weit weniger weitläuftig, und deshalb vorz
weise anzuwenden.

Herschel, der sich dieser oder einer ähnlichen
thode zur Trennung des Eisenoxyds von mehreren
dern Oxyden schon seit längerer Zeit bedient hat (
*nales de Chimie et de Physique, T. XLIX. pag.* 30
vermeidet hierbei die kohlensaure Kalkerde und koh
saure Baryterde, und bedient sich einer Methode, we
sich darauf gründet, dafs das Eisenoxyd in Eisenoxyd
zen, wenn sie neutral oder etwas basisch sind, aus
lösungen derselben durch Kochen gefällt wird, währ
andere Oxyde, wie z. B. Manganoxydul, dabei aufge
bleiben. Die Auflösung wird in der Kälte mit einer
lösung von kohlensaurem Ammoniak genau oder so
so gesättigt, dafs schon ein geringer Niederschlag

einer Platinschale, mit einer Auflösung von reinem Kali vermischt, erwärmt oder gelinde gekocht. Es wird hierdurch zuerst Alles gefällt, aber durch eine hinreichende Menge von Kali wird die Thonerde und Beryllerde wieder aufgelöst. In dem Grade, wie diese beiden sich auflösen, wird das Unaufgelöste, das zuletzt aus Eisenoxyd allein besteht, dunkelbrauner. Man filtrirt nun, süfst das Eisenoxyd aus, und schlägt aus der vom Eisenoxyd abfiltrirten Flüssigkeit die Thonerde oder Beryllerde nieder, indem man dieselbe erst mit Chlorwasserstoffsäure übersättigt, und dann durch kohlensaures Ammoniak die Thonerde, und die Beryllerde durch reines Ammoniak fällt. Sind beide Erdarten zugleich darin enthalten, so trennt man sie auf die Weise, wie es S. 53. angegeben worden ist. Das Eisenoxyd wird, bei einer genauen Analyse, in Chlorwasserstoffsäure aufgelöst und durch Ammoniak gefällt.

Diese Methode hat nur das Unangenehme, dafs ein nicht sehr Geübter nicht wissen kann, ob die gehörige Menge des Kali's zu der Flüssigkeit gesetzt ist, in welcher Eisenoxyd mit Thonerde oder Beryllerde enthalten ist; denn die dunkelbraune Farbe des unaufgelösten Eisenoxyds kann täuschen. Erst wenn man die im Kali aufgelöste Thonerde oder Beryllerde vom ungelösten Eisenoxyd abfiltrirt hat, kann man sich dadurch überzeugen, dafs eine hinreichende Menge Kali angewandt worden ist, wenn man zu der alkalischen Flüssigkeit einen Tropfen Chlorwasserstoffsäure setzt. Entsteht dadurch eine kleine Wolke von ausgeschiedener Thonerde oder Beryllerde, die aber beim Umrühren wieder verschwindet, so ist ein Uebermaafs von Kali vorhanden gewesen. Wenn indessen die Menge der Thonerde oder der Beryllerde, die mit dem Eisenoxyd verbunden war, sehr gering ist, so kann auch diese Probe nicht mit Sicherheit angewandt werden.

Trennung des Eisenoxyds von der Talk-

des Eisenoxyds sich auf dieselbe Weise von der Ge
wart oder Abwesenheit der kohlensauren Erden über
gen, wie dies bei der Thonerde, S. 49., gezeigt worden

Trennung des Eisenoxyds von der Ba
erde. — Von der Baryterde wird das Eisenoxyd d
Schwefelsäure getrennt, und aus der von der schw
sauren Baryterde abfiltrirten Flüssigkeit durch Ammo
gefällt.

Trennung des Eisenoxyds von den A
lien. — Von den feuerbeständigen Alkalien trennt
das Eisenoxyd durch Ammoniak. In der vom Eisen
abfiltrirten Flüssigkeit sind die Alkalien enthalten,
durch Abdampfen der Flüssigkeit und Glühen der tr
nen Masse erhalten werden.

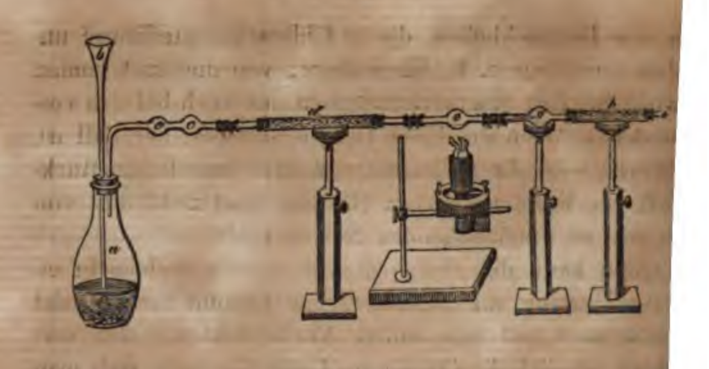
Trennung des Eisenoxyds vom Mangan
dul, der Thonerde, Talkerde, Kalkerde
den Alkalien. — Wenn Eisenoxyd von mehreren
Substanzen, von denen im Vorhergehenden schon
det worden ist, zu trennen ist, so kann der Gan
Untersuchung aus dem, was früher darüber gesagt
den ist, abgeleitet werden. Ist z. B. Eisenoxyd zu
nen von Manganoxydul, Thonerde, Talkerde, Kal
und von einem feuerbeständigen Alkali, so verfährt
folgendermaafsen: Man setzt zu der Auflösung eine
reichende Menge Chlorwasserstoff-Ammoniak, was j
nicht nothwendig ist, wenn die Auflösung sehr sau
und übersättigt sie dann mit reinem Ammoniak; der
stehende Niederschlag mufs sehr schnell filtrirt un
bei so viel wie möglich gegen den Zutritt der Lu
schützt werden. Aus der filtrirten Auflösung wird
oxalsaures Ammoniak die Kalkerde gefällt. Durc
Ammoniak sind das Eisenoxyd und die Thonerde, s
kleine Mengen von Talkerde und Manganoxydul,
worden. Der Niederschlag wird in Chlorwasserstof
aufgelöst, wobei man einen Ueberschufs derselben v
den mufs, und mit Kaliauflösung gekocht. Es lös

vereinigt sind, und können, wenn die Substanz von Säur
nicht aufgelöst wird, oft gar nicht überwunden werde

Hat man Verbindungen zu untersuchen, die bl
aus Eisenoxyd und Eisenoxydul bestehen und in Säur
auflöslich sind, zu denen z. B. der in der Natur v
kommende Magneteisenstein und die Arten des Eis
Hammerschlages gehören, welche entstehen, wenn Eis
an freier Luft bis zum Glühen erhitzt wird, so löst m
eine gewogene Menge davon in Chlorwasserstoffsäure a
zu der Auflösung setzt man Salpetersäure, und erhitzt
damit, um das Eisenoxydul in Oxyd zu verwandeln. I
Flüssigkeit verdünnt man darauf mit Wasser, und f
aus ihr durch Ammoniak das Eisenoxyd, welches aus
waschen, getrocknet, geglüht und gewogen wird. A
dem Gewichte des erhaltenen Oxyds findet man, wie v
Sauerstoff die Substanz hat aufnehmen müssen, damit
in ihr enthaltene Eisenoxydul sich in Oxyd hat verw
deln können. Aus dieser Menge des Sauerstoffs bere
net man die Menge des Eisenoxyduls nach den Tab
len, welche am Ende dieses Theiles dem Werke hin
gefügt sind. Hat man die Menge des Eisenoxyduls
funden, so ergiebt sich die Menge des in der Subst
enthaltenen Eisenoxyds durch den Gewichtsuntersch
zwischen der Menge der genommenen Substanz und
des durch Rechnung gefundenen Eisenoxyduls.

Man wird leicht sehen, dafs bei dieser Analyse
gröfste Genauigkeit beobachtet werden mufs. In d
Verbindungen des Eisenoxyds mit dem Eisenoxydul
gewöhnlich die Menge des erstern sehr bedeutend,
Vergleich mit der des letzteren; der Ueberschufs des G
wichts, den man erhält, wenn man die Substanz vollst
dig in Oxyd verwandelt, ist daher nur sehr gering, u
wenn in der Bestimmung desselben auch nur ein s
kleiner Fehler statt gefunden hat, so wird der Fehler
der Bestimmung des Eisenoxyduls schon sehr grofs.

Enthält die zu untersuchende Substanz kleine M



Gasentbindungsröhre durch ein Cautschuckrohr verb
den ist. Auf der andern Seite ist die Röhre mit Chl
calcium, ebenfalls durch eine Cautschuckröhre, mit ei
Glasröhre verbunden, in deren Mitte eine Kugel *e* s
befindet.

Es ist nöthig, dafs die Kugel *e* von ziemlich s
kem Glase ist, damit sie nicht durch die Einwirkung
Hitze leide und zu schmelzen anfange. Auch ist es
her besser, an eine kleine Glaskugel von starkem Gl
zu beiden Seiten kleine Glasröhren anzulöthen, als
Glasröhre in der Mitte zu einer Kugel auszublasen.
kleine Glasröhre an der Kugel, die von der Glasröhr
mit Chlorcalcium am entferntesten ist, wird in eine Sp
ausgezogen.

Man wägt zuerst die leere Kugel *e* mit den bei
kleinen angelötheten Glasröhren genau, dann bringt
in die Kugel so viel von der zu untersuchenden S
stanz, wie man untersuchen will, und sieht darauf,
Alles in die Kugel *e* komme. Die auf beiden Seiten
findlichen kleinen Glasröhren reinigt man mit der Fa
einer Feder sehr sorgfältig, wenn etwas von der S
stanz in ihnen liegt. Darauf wägt man die Kugel
der, und findet nun durch den Gewichtsüberschufs
Menge der zu untersuchenden Substanz.

Es ist in den meisten Fällen gut, die Substan

in der Röhre *h* verdichtet worden ist. Dies kann aber nicht unmittelbar durch Wägung der beiden Kugeln *e* und *g* mit der Röhre *h* geschehen. Der letzte Tropfen des gebildeten Wassers bleibt in der Spitze sitzen, die in *g* endigt; deshalb schneidet man vermittelst einer scharfen Feile den einen Theil der Glasröhre mit der Spitze hinter der Kugel *e* ab, und wägt die Kugel *g* mit der Röhre *h* und dem Theile der Glasröhre, welcher vorher mit der Kugel *e* verbunden war, zusammen. Darauf trocknet man diesen und wägt ihn allein. Man wägt ferner die Kugel *e* ohne den abgeschnittenen Theil der Glasröhre, und addirt zu diesem Gewichte das des letzteren. Hierdurch erfährt man, wie viel die Substanz in *e* durch die Behandlung mit Wasserstoffgas an Gewicht verloren hat. Dieser Gewichtsverlust besteht in Sauerstoff. Durch das Gewicht der Kugel *g* und der Röhre *h* nach dem Versuche, wenn das Gewicht der getrockneten Glasröhre davon abgezogen ist, erfährt man das Gewicht des gebildeten Wassers. Man berechnet die in demselben enthaltene Menge Sauerstoff, welche sehr genau, oder doch wenigstens fast sehr genau mit dem Gewichtsverlust übereinstimmen mufs, den die Substanz in *e* durch die Reduction mit Wasserstoffgas erlitten hat.

Man könnte bei diesem Versuche blofs die Menge des reducirten Eisens in der Kugel *e* allein bestimmen, und in der That wird der ganze Apparat weit einfacher, wenn man das gebildete Wasser nicht auch wägen wollte. Wenn man indessen Schlüsse auf die Menge des in der untersuchten Substanz enthaltenen Eisenoxyduls und Eisenoxyds machen will, so kann die Bestimmung des gebildeten Wassers eine Bestätigung für die Menge des Sauerstoffs sein, den die Substanz durch Behandlung mit Wasserstoffgas verloren hat. — In den meisten Fällen kann man sich, wegen der weit gröfseren Einfachheit des Apparates, damit begnügen, den Sauerstoffgehalt der Verbindung aus dem Gewichtsverluste zu bestimmen, den die-

dieselbe durch die Behandlung mit Wasserstoffgas erleidet. Zu diesem Ende bringt man an dem Apparat *e* weder die Glaskugel *g*, noch die Chlorcalciumröhre *h* an, sondern sieht nur darauf, dafs die hintere Glasröhre, welche an die Kugel *e* angelöthet ist, etwas lang sei. Das sich bildende Wasser treibt man durch die Flamme einer kleinen Spirituslampe fort, und wenn an der Mündung des Apparats *e* sich das entweichende Wasserstoffgas entzündet, so mufs man nur darauf sehen, dafs durch's Glühen der Röhrenöffnung kein Splitterchen des Glases verloren gehe, was sehr leicht der Fall sein kann, wenn das gebildete Wasser das glühende Glas an der Röhrenöffnung berührt.

Man könnte ferner die Kugel *g* weglassen, und die ganze Menge des gebildeten Wassers durch das Chlorcalcium in der Röhre *h* absorbiren lassen. Dadurch würde indessen in den meisten Fällen die Bestimmung des Wassers nicht genau ausfallen; auch könnte dies nur geschehen, wenn die Menge des sich bildenden Wassers sehr gering ist; denn bei gröfseren Mengen desselben würde ein Theil des Chlorcalciums aufgelöst werden und beinahe bis zur Spitze *i* fliefsen, wodurch Wasser, wenn auch nur durch Verdampfung, verloren gehen könnte. In vielen Fällen ist es auch wichtig, die Natur des sich bildenden Wassers zu untersuchen. Man mufs wenigstens immer zusehen, ob es Lackmuspapier unverändert läfst; denn oft kann es dasselbe röthen oder bläuen, wodurch man sieht, dafs das zur Analyse angewandte Eisenoxyd nicht ganz rein von fremdartigen Beimischungen gewesen ist.

Eine andere Vorsichtsmaafsregel bei diesem Versuche ist ferner, die Kugel *e* so stark zu erhitzen, wie es das Glas derselben nur immer ertragen kann. Wendet man eine gelindere Hitze an, so wird wohl das Eisenoxyd vollständig reducirt, aber das reducirte Eisen kann dann die Eigenschaft haben, sich pyrophorisch zu entzünden,

wenn es mit atmosphärischer Luft in Berührung kommt. Man mufs ferner auch die Vorsicht nicht unterlassen, das Wasserstoffgas nur sehr langsam strömen zu lassen, damit nicht nur die ganze Menge des gebildeten Wassers sich in *g* und *h* verdichte, sondern damit auch aller Wasserdampf, den das Gas enthält, wenn es aus der Flasche *a* strömt, durch das Chlorcalcium der Röhre *d* absorbirt werde.

Enthält die Substanz andere Oxyde, die durch die Behandlung mit Wasserstoffgas nicht reducirt werden, so findet man diese, wenn die Substanz nach dem Versuche durch Chlorwasserstoffsäure aufgelöst wird. Es bleiben dann oft kleine Mengen fremdartiger Bestandtheile durch die Säure ungelöst zurück, deren Gewicht man bestimmt und von dem der genommenen Substanz abzieht.

Durch diesen Versuch findet man indessen nur die Menge des Sauerstoffs in einer Verbindung aus Eisenoxyd und Eisenoxydul. Es giebt indessen Methoden, sowohl die Menge des Eisenoxyds, als auch die des Eisenoxyduls zu bestimmen. Diese Methoden können auch oft angewandt werden, wenn die beiden Oxyde des Eisens mit andern Substanzen verbunden sind; aber nothwendig ist es, dafs die Substanz sich in Chlorwasserstoffsäure auflöse.

Um die Menge des Eisenoxyds zu bestimmen, wendet man folgende Methode an: Eine genau gewogene Menge der Substanz wird in eine geräumige Flasche gethan, die durch einen Glasstöpsel luftdicht verschlossen werden kann. Man kann die Substanz in Stücken anwenden, wenn sie in diesem Zustande sich in Chlorwasserstoffsäure leicht auflöst; ist dies nicht der Fall, so wird sie vor dem Wägen gepulvert. Die Flasche wird darauf mit Kohlensäuregas auf die Weise gefüllt, dafs man dasselbe durch eine Glasröhre bis beinahe auf den Boden der Flasche leitet, ohne dafs diese Röhre die zu unter-

suchende Substanz berührt. Wenn man glaubt, dafs das schwerere Kohlensäuregas die atmosphärische Luft aus der Flasche getrieben hat, so nimmt man die Glasröhre aus der Flasche, giefst schnell die zur Auflösung nothwendige Menge von Chlorwasserstoffsäure in dieselbe, und verschliefst sie; zur Sicherheit verbindet man sie noch mit nasser Schweinsblase.

Ist die Auflösung der Substanz vollständig erfolgt, so öffnet man die Flasche und füllt sie schnell mit Wasser an, das so viel Schwefelwasserstoff wie möglich aufgelöst enthält. Diese Auflösung des Schwefelwasserstoffs mufs kurz vor dem Gebrauche bereitet, vollkommen klar, und durchaus frei von ausgeschiedenem Schwefel sein. Man verschliefst unmittelbar darauf die Flasche und verbindet sie wiederum mit Schweinsblase. Das Wasser wird milchicht, klärt sich aber nach Verlauf von einigen Tagen, indem sich Schwefel abscheidet. Durch den Wasserstoff des Schwefelwasserstoffs ist das in der Auflösung befindliche Eisenoxyd zu Eisenoxydul reducirt worden, während Schwefel sich ausscheidet. Wird die Auflösung durch den Zusatz von Schwefelwasserstoffwasser nicht milchicht, und scheidet sich kein Schwefel ab, so ist in der Substanz kein Eisenoxyd, sondern nur Eisenoxydul enthalten.

Hat sich Schwefel ausgeschieden, so giefst man die klare Flüssigkeit ab, und filtrirt sie so schnell wie möglich durch ein kleines gewogenes Filtrum, auf welches man auch den Schwefel bringt und ihn aussüfst. Während des Filtrirens mufs der Zutritt der atmosphärischen Luft auf das sorgfältigste abgehalten werden, damit sich aus dem unzersetzten aufgelösten Schwefelwasserstoff kein Schwefel abscheide. Der Schwefel wird auf dem Filtrum bei sehr gelinder Hitze getrocknet und darauf gewogen. Man mufs ihn nach dem Wägen verbrennen, um zu sehen, ob er rein ist. Enthielt die Substanz fremdartige Beimengungen, die in Chlorwasserstoffsäure sich nicht

lösten, wie z. B. kleine Mengen von Kieselsäure, so fin
man diese nach der Verbrennung des Schwefels; u
bestimmt dann ihr Gewicht, und zieht es von dem
Schwefels ab. Sind gröfsere Mengen von Kieselsä
darin enthalten, so bestimmt man das Gewicht des Sch
fels auf eine Weise, wie es weiter unten (beim Kie
wird erörtert werden. — Durch das Gewicht des Sch
fels findet man die Menge des in der zu untersuchen
Substanz enthaltenen Eisenoxyds nach den Tabellen.

Es ist bei diesem Versuche nöthig, die gehö
Menge von Schwefelwasserstoffwasser anzuwenden.
Oeffnung der Flasche mufs die Flüssigkeit noch deut
nach Schwefelwasserstoff riechen; ist dies nicht der F
so war die Menge des Eisenoxyds in der zu unte
chenden Substanz zu grofs gegen die des Schwefelw
serstoffwassers.

Eine andere Methode, die Menge des Eisenox
zu bestimmen, ist von Berzelius angegeben wor
(Poggendorff's Annalen, Bd. XX. S. 541.). Man
die Substanz in einer Flasche, die luftdicht verschlo
werden kann, in Chlorwasserstoffsäure auf, nachdem
vorher die atmosphärische Luft durch Kohlensäuregas
derselben getrieben hat. Die Auflösung kann durch
linde Wärme unterstützt werden; wenn etwas unge
bleibt, wird die klare Flüssigkeit abgegossen, und
Ungelöste schnell mit kochendheifsem und luftfreiem W
ser abgespült. Die sämmtliche Flüssigkeit bringt ma
eine Flasche, welche eine gewogene Menge von met
schem Silberpulver und gekochtes luftfreies Wasser
hält, womit man auch den noch übrigen leeren R
der Flasche beinahe anfüllt; darauf wird die Flasche
gleich verschlossen.

Das Silberpulver zu diesem Versuche erhält man
besten, wenn man auf geschmolzenes Chlorsilber Wa
giefst, das schwach sauer gemacht worden ist, und
Stück Zink so lange darauf liegen läfst, bis alles Si

sche, und läſst das gefällte Eisenoxyd mit der überschüssig zugesetzten kohlensauren Kalkerde sich absetzen. Man filtrirt die Fällung, süſst sie schnell mit ausgekochtem Wasser aus, löst sie in Chlorwasserstoffsäure auf, und fällt aus der Auflösung vermittelst Ammoniak das Eisenoxyd, aber beim Ausschluſs der Luft, damit das Oxyd nicht durch kohlensaure Kalkerde verunreinigt werde.

In der abfiltrirten Flüssigkeit bestimmt man das Eisenoxydul, indem man dasselbe durch Salpetersäure in Eisenoxyd verwandelt, und aus der Menge desselben die Menge des Oxyduls nach den Tabellen berechnet.

Enthält die zu untersuchende Substanz Schwefelsäure, Phosphorsäure oder Arseniksäure, so kann diese Methode nicht angewandt werden.

Statt der kohlensauren Kalkerde ist es bei Weitem besser sich bei dieser Methode der kohlensauren Baryterde zu bedienen. Doch muſs sie nur in der Kälte mit der Auflösung behandelt und nicht damit erwärmt werden.

Diese Methode kann nur bei der gröſsten Vorsicht ein sich der Wahrheit näherndes Resultat geben, da es gar zu schwierig ist, das durch kohlensaure Baryt- oder Kalkerde gefällte Eisenoxyd zu filtriren, ohne daſs die Menge desselben nicht durch etwas Oxyd vermehrt werden sollte, welches durch Oxydation des Oxyduls entsteht, wenn man auch alle angeführte Vorsichtsmaaſsregeln beobachtet.

Die Methode, nach welcher man die Menge des Eisenoxyduls in einer Verbindung beider Oxyde des Eisens bestimmen kann, ist folgende: Man löst eine gewogene Menge derselben auf eine ähnliche Weise, wie bei den früher beschriebenen Methoden, in einer Flasche, die mit einem Glasstöpsel gut verschlossen werden kann, in Chlorwasserstoffsäure auf, nachdem man die Flasche vorher mit Kohlensäuregas angefüllt hat. Die Flasche braucht hierbei nicht so groſs zu sein, wie in dem Falle, wenn man die Menge des Eisenoxyds vermittelst Schwefel-

des reducirten Goldes ab, wodurch man erst die richtige Menge desselben erfährt.

Diese Methode, die Menge des Eisenoxyduls zu bestimmen, läfst sich in vielen Fällen anwenden, wo die Methoden, die Menge des Eisenoxyds zu finden, nicht angewandt werden können.

Es ist schon angeführt worden, dafs alle diese Methoden keine Anwendung finden können, wenn die zu untersuchende Substanz in Chlorwasserstoffsäure unlöslich ist. Ist dies der Fall, so fehlen nicht nur Methoden, die relativen Mengen von Eisenoxyd und Eisenoxydul in einer solchen Substanz quantitativ zu bestimmen, sondern es fehlen selbst oft die Mittel, mit Gewifsheit zu bestimmen, auf welcher Oxydationsstufe das Eisen in der Substanz sich befindet. Man erhält bei der Analyse einer solchen Substanz die Menge des Eisens als Eisenoxyd. Gewöhnlich wird angenommen, dafs das Eisen, wenn kein Ueberschufs bei der Analyse erhalten wird, als Oxyd in der zu untersuchenden Substanz enthalten sei, und dafs ein Ueberschufs auf einen Gehalt von Eisenoxydul deute. Wenn die Analyse mit Sorgfalt ausgeführt worden ist, so ist dies zwar richtig, wenn dabei das Eisen der Hauptbestandtheil in der zu untersuchenden Substanz ist; ist dies aber nicht der Fall, so mufs man es aufgeben, durch Versuche die Oxydationsstufen des Eisens zu bestimmen. Selbst wenn die andern in der Substanz enthaltenen Oxyde durch Wasserstoffgas nicht reducirt werden, so kann man diese Reduction nicht anwenden, um die Sauerstoffmenge in den Oxyden des Eisens zu bestimmen, da gewöhnlich in solchen Substanzen, die in Chlorwasserstoffsäure unlöslich sind, die Eisenoxyde nicht durch Wasserstoffgas reducirt werden können.

Durch die Farbe, welche die Substanz besitzt, auf den Oxydationsgrad des in ihr befindlichen Eisens schliefsen zu wollen, ist oft sehr trügend; doch nimmt man ge-

einander getrennt werden sollen. Sind die Mengen
der bedeutender, so ist es unmöglich das ausgeschie
Eisenoxyd frei von Zinkoxyd zu erhalten. In die
Falle mufs man beide Oxyde durch bernsteinsaures
moniak, oder durch bernsteinsaures Natron trennen, n
dem man vor dem Zusatze desselben die Auflösung d
Ammoniak neutralisirt, oder vielmehr ganz wenig ü
sättigt hat, so dafs dadurch eine sehr geringe Menge
Eisenoxyd gefällt worden ist.

Die Trennung des Zinkoxyds vom Eisenoxyde k
vermittelst kohlensaurer Kalkerde, oder weit besser
mittelst kohlensaurer Baryterde sehr gut ausgeführt
den. Man löst beide Oxyde in einer Säure, am be
in Chlorwasserstoffsäure, auf, vermeidet aber dabe
nen Ueberschufs derselben, setzt darauf einen Ue
schufs der kohlensauren Baryterde hinzu, und rührt
selbe fleifsig in der Auflösung in der Kälte um. N
einer Stunde ist das Eisenoxyd vollständig gefällt.
erhält es von der überschüssigen kohlensauren Baryt
getrennt auf die Weise, wie es oben, S. 82., bei
Trennung des Manganoxyduls vom Eisenoxyd angeg
ist; auch aus der abfiltrirten Flüssigkeit trennt man
Zinkoxyd von der aufgelösten Baryterde auf ähnl
Weise, wie es dort, bei der Trennung des Mangan
duls von derselben, angegeben ist.

Man erhält immer bei dieser Trennung, wie bei
Trennungen vermittelst kohlensaurer Baryterde, eine
ringe Menge von Eisenoxyd mehr, als man erhalten s
weil eine Spur von Zinkoxyd mit dem Eisenoxyde g
wird, doch ist diese nur sehr unbedeutend.

Eine andere Trennung des Zinkoxyds vom E
oxyde besteht darin, dafs man die Oxyde in Essigs
auflöst, und durch die Auflösung einen Strom von Sc
felwasserstoffgas leitet. Aus einer Auflösung in Essigs
wird das Zinkoxyd vollständig durch Schwefelwassers
gas als Schwefelzink gefällt, während bei einem Ue

ren Baryterde in diesem Falle besondere Schwierigke
hat, weil die Flüssigkeit nicht erwärmt werden darf,
mittelbar nach der Fällung, vermittelst der essigsa
Baryterde, einen Strom von Schwefelwasserstoffgas d
die milchichte Flüssigkeit zu leiten, nachdem man vo
zu derselben noch freie Essigsäure hinzugefügt hat.
Zinkoxyd schlägt sich zwar im Anfange mit etwas gr
Farbe von einer Spur von eingemengtem Schwefele
nieder, der Niederschlag wird indessen entfärbt, w
man die Flüssigkeit erwärmt, und darauf von Ne
Schwefelwasserstoffgas durch dieselbe leitet.

Der Niederschlag wird darauf filtrirt und mit W
ser ausgesüfst, zu welchem man etwas Schwefelwa
stoffwasser gemischt hat. Er wird mit dem Filtrum
concentrirter Chlorwasserstoffsäure warm digerirt,
aus der filtrirten sauren Flüssigkeit das Zinkoxyd ge
— Aus der vom Schwefelzink getrennten Auflösung
mit Schwefelsäure die aufgelöste Baryterde gefällt,
auf durch Erhitzen mit Salpetersäure das Eisenoxyd
Oxyd verwandelt, und letzteres, nach Abscheidung
schwefelsauren Baryterde, durch Ammoniak gefällt.

Es ist nöthig den Gang so, wie er angegeben ist,
zuschlagen; auch ist es nothwendig, dafs in der Flüssi
aus welcher das Zinkoxyd durch Schwefelwassersto
gefällt werden soll, aufser Essigsäure keine unorgan
Säure vorhanden sei, weil sonst ein Theil des Zinko
nicht als Schwefelzink ausgeschieden wird, sondern i
Flüssigkeit aufgelöst bleibt.

Trennung des Zinkoxyds vom Eisen
dul. — Hat man Zinkoxyd vom Eisenoxydul zu tre
so mufs man entweder letzteres durch Erhitzen mit
petersäure in Eisenoxyd verwandeln, und kann
dann durch bernsteinsaures Alkali oder kohlensaur
ryterde trennen, oder man verwandelt beide in essig
Salze, und trennt darauf die Oxyde durch Schwefe
serstoffgas. Die Verwandlung beider Basen in essig

geschehen, dafs man die Oxyde in essigsaure Salze ve
wandelt, und aus der mit freier Essigsäure versetzt
Auflösung das Zinkoxyd als Schwefelzink durch Schw
felwasserstoffgas fällt.

Trennung des Zinkoxyds von der Tho
erde. — Man scheidet beide Oxyde von einander, en
weder wenn man sie in einem grofsen Uebermaafse vo
Kali auflöst, und aus dieser Auflösung das Zinkoxyd dur
Schwefelwasserstoffgas als Schwefelzink fällt, oder da
man sie in essigsaure Salze verwandelt, und aus der Au
lösung derselben durch Schwefelwasserstoffgas das Zin
oxyd als Schwefelzink niederschlägt. Die Verwandlu
des Zinkoxyds und der Thonerde, besonders wenn
vorher geglüht worden sind, in essigsaure Salze, geschie
ganz auf dieselbe Weise, wie die des Zinkoxyds und d
Eisenoxyds, wenn beide durch Schwefelwasserstoffgas g
trennt werden sollen (S. 108.).

Es giebt indessen eine in der Natur vorkommen
Verbindung von Thonerde und Zinkoxyd, die man Ga
nit nennt, welche in Säuren unauflöslich ist. Diese w
dersteht auch der Einwirkung des kohlensauren Kal
wenn sie damit geschmolzen wird; sie kann nur dur
Schmelzen mit reinem Kali, oder durch sehr starkes G
hen mit kohlensaurer Baryterde in Säuren auflöslich
macht werden. Die Behandlung dieser Substanz mit K
geschieht auf dieselbe Weise, wie die Behandlung eini
kieselsäurehaltiger Substanzen mit Kali oder Baryter
Dieses Verfahren wird weiter unten, wenn von der A
lyse kieselsäurehaltiger Substanzen die Rede sein w
ausführlich angegeben werden.

Trennung des Zinkoxyds von der Ta
erde. — Von der Talkerde scheidet man das Zinko
fast auf dieselbe Weise, wie das Manganoxydul von
Talkerde getrennt wird. Zu der Auflösung wird Ch
wasserstoff-Ammoniak gesetzt, so dafs durch hinzuge
tes Ammoniak Talkerde und Zinkoxyd aufgelöst bleib

geschehen, daſs man die Oxyde in essigsaure Salze verwandelt, und aus der mit freier Essigsäure versetzten Auflösung das Zinkoxyd als Schwefelzink durch Schwefelwasserstoffgas fällt.

Trennung des Zinkoxyds von der Thonerde. — Man scheidet beide Oxyde von einander, entweder wenn man sie in einem groſsen Uebermaaſse von Kali auflöst, und aus dieser Auflösung das Zinkoxyd durch Schwefelwasserstoffgas als Schwefelzink fällt, oder daſs man sie in essigsaure Salze verwandelt, und aus der Auflösung derselben durch Schwefelwasserstoffgas das Zinkoxyd als Schwefelzink niederschlägt. Die Verwandlung des Zinkoxyds und der Thonerde, besonders wenn sie vorher geglüht worden sind, in essigsaure Salze, geschieht ganz auf dieselbe Weise, wie die des Zinkoxyds und des Eisenoxyds, wenn beide durch Schwefelwasserstoffgas getrennt werden sollen (S. 108.).

Es giebt indessen eine in der Natur vorkommende Verbindung von Thonerde und Zinkoxyd, die man Gahnit nennt, welche in Säuren unauflöslich ist. Diese widersteht auch der Einwirkung des kohlensauren Kali's, wenn sie damit geschmolzen wird; sie kann nur durch Schmelzen mit reinem Kali, oder durch sehr starkes Glühen mit kohlensaurer Baryterde in Säuren auflöslich gemacht werden. Die Behandlung dieser Substanz mit Kali geschieht auf dieselbe Weise, wie die Behandlung einiger kieselsäurehaltiger Substanzen mit Kali oder Baryterde. Dieses Verfahren wird weiter unten, wenn von der Analyse kieselsäurehaltiger Substanzen die Rede sein wird, ausführlich angegeben werden.

Trennung des Zinkoxyds von der Talkerde. — Von der Talkerde scheidet man das Zinkoxyd fast auf dieselbe Weise, wie das Manganoxydul von der Talkerde getrennt wird. Zu der Auflösung wird Chlorwasserstoff-Ammoniak gesetzt, so daſs durch hinzugefügtes Ammoniak Talkerde und Zinkoxyd aufgelöst bleiben.

Ist

in einer Flasche vorzunehmen, die sich verkorken lä
wodurch der Zutritt der atmosphärischen Luft abgeh
ten werden kann. In dieser läfst man das Schwefelzi
sich erst senken, ehe man es filtrirt. Die vom Schwe
zink abfiltrirte Flüssigkeit wird erst sauer gemacht u
erwärmt, dann filtrirt man sie und fällt die Kalkerde

Wenn Kalkerde und Zinkoxyd in essigsaure Sa
verwandelt werden können, so können sie aus der es
sauren Auflösung durch Schwefelwasserstoffgas getre
werden, welches das Zinkoxyd als Schwefelzink fällt.
Umwandlung beider Oxyde in essigsaure Salze gesch
indem man sie durch kohlensaures Alkali als kohlensa
Salze fällt, und diese in Essigsäure auflöst.

Trennung des Zinkoxyds von der Str
tianerde. — Die Strontianerde kann vom Zinkox
auf ähnliche Weise getrennt werden, wie die Kalke
vom Zinkoxyde, doch mufs man nur die beiden zul
erwähnten Methoden wählen, nicht die vermittelst o
sauren Ammoniaks.

Trennung des Zinkoxyds von der Bar
erde. — Die Baryterde trennt man vom Zinkoxyde
die Art, dafs man erstere in der Flüssigkeit durch Sch
felsäure fällt, und in der von der schwefelsauren Ba
erde abfiltrirten Flüssigkeit das Zinkoxyd niederschläg

Trennung des Zinkoxyds von den Alkali
— Von den feuerbeständigen Alkalien scheidet man
Zinkoxyd auf die Weise, dafs man die Auflösung am
niakalisch macht, und das Zinkoxyd durch Schwefel
serstoff-Ammoniak als Schwefelzink fällt. Die abfilt
Flüssigkeit wird dann sauer gemacht, erwärmt und filt
darauf dampft man sie bis zur Trocknifs ab und glüh
trockene Masse, wodurch die Alkalien mit der Säure
bunden zurückbleiben, mit welcher sie vor der Tren
vereinigt waren, wenn sie ein durch die Hitze nicht
störbares Salz damit bilden.

Wenn die Alkalien und das Zinkoxyd in essigs

ſsen: Man gieſst in die Flasche *a*, welche Zink
Wasser enthält, Schwefelsäure durch den Trichter *b*
ein, und entwickelt so auf die bekannte Weise ei
langsamen Strom von Wasserstoffgas. Dieses entwe
durch eine rechtwinklicht gebogene Glasröhre, die z
Kugeln *c c* enthält, worin sich die Feuchtigkeit des
ses gröſstentheils verdichtet; um es vollkommen zu tr
nen, leitet man es noch durch eine Glasröhre *d*, die
Chlorcalcium gefüllt ist, und läſst es dann durch die G



kugel *g* über das Kobaltoxyd strömen. An die Gl
gel *g*, die von starkem, schwer schmelzbarem Glase
muſs, sind zu beiden Seiten Glasröhren angelöthet.
ist leer gewogen worden; nachdem das Oxyd hine
bracht ist, und die angelötheten Glasröhren mit der F
einer Feder von den zurückgebliebenen Oxydtheil
gereinigt worden sind, hat man sie wieder gewogen
dadurch die Menge des Oxyds zu erfahren, die zum
suche angewandt wird. Die verschiedenen Theile
Apparats sind durch Cautschuckröhren verbunden.

Wenn der ganze Apparat mit Wasserstoffgas
füllt ist, fängt man an die Kugel *g* mit dem Kobalto
langsam zu erhitzen; allmählig verstärkt man die
aber so, daſs die Kugel stark glüht. Diese starke
hitze ist nothwendig, weil sonst das reducirte K
sich beim Zutritt der atmosphärischen Luft pyropho

Trennung des Kobaltoxyds vom Zinkoxy — Vom Zinkoxyd kann das Kobaltoxyd nicht durch re Kaliauflösung getrennt werden, auch dann nicht, we man die Auflösung beider mit einem grofsen Ueberschu derselben kocht. Das Zinkoxyd wird zwar dadurch a gelöst, aber das ungelöst zurückbleibende Kobalto enthält noch immer eine grofse Menge Zinkoxyd, w ches durch kein Uebermaafs des Kali's davon geschie werden kann.

Die beste Methode, beide Oxyde von einander scheiden, besteht darin, dafs man sie in essigsaure Sa verwandelt, und aus der Auflösung derselben, zu welc man noch freie Essigsäure hinzufügen mufs, das Zinko vermittelst Schwefelwasserstoffgas als Schwefelzink f Das Kobaltoxyd bleibt aufgelöst, doch nur wenn hin chende freie Essigsäure in der Auflösung ist; denn einer neutralen essigsauren Auflösung wird das Kob oxyd vollständig durch Schwefelwasserstoffgas als Sch felkobalt gefällt. Es ist nothwendig, dafs aufser Essigsä keine andere Säure in der Flüssigkeit sei, weil bei Geg wart unorganischer Säure das Zinkoxyd nicht vollstän durch Schwefelwasserstoffgas gefällt wird. — Wie man Oxyde am besten in essigsaure Salze verwandelt, gesch auf dieselbe Weise, wie es bei der Trennung des Zi oxyds vom Manganoxydul gezeigt worden ist (S. 111

Trennung des Kobaltoxyds vom Eisenox — Vom Eisenoxyd trennt man das Kobaltoxyd auf selbe Weise, wie man Manganoxydul vom Eiseno trennt. Man setzt zu der Auflösung beider, beson wenn wenig Eisenoxyd zugegen ist, Chlorwasserstoff- moniak, das, in hinreichender Menge zu einer Auflös von Kobaltoxyd gesetzt, die Fällung desselben durch moniak verhindert. Ist die Auflösung sehr sauer, so der Zusatz von Chlorwasserstoff-Ammoniak nicht nö Die Auflösung wird alsdann mit Ammoniak unter de ben Vorsichtsmaafsregeln gesättigt, wie sie S. 18. a geben sind. Man fällt alsdann das Eisenoxyd durch

oxydul. — Die Trennung des Kobaltoxyds vom M
ganoxydul ist mit vielen Schwierigkeiten verknüpft.
gelingt nur auf die Weise, dafs man beide Oxyde
Chlormetalle umändert, und diese mit Wasserstoffgas
handelt, wodurch das Chlorkobalt, unter Entwickel
von Chlorwasserstoffgas, zu metallischem Kobalt redu
wird, während das Chlormangan unverändert bleibt.

Man schlägt zuerst beide Oxyde gemeinschaftlich
der; dies kann durch reine Kaliauflösung geschehen, w
in der Auflösung nicht ammoniakalische Salze oder fr
Ammoniak enthalten sind. Ist dies der Fall, so m
man sich des kohlensauren Kali's bedienen, und die Fl
sigkeit mit einem Ueberschusse desselben bis zur Tro
nifs abdampfen. Man kann auch, was besser ist, be
Oxyde gemeinschaftlich durch Schwefelwasserstoff-Am
niak aus einer neutralen oder ammoniakalischen Au
sung fällen, die Schwefelmetalle durch Salpetersäure
setzen, und dann aus der salpetersauren Auflösung
Oxyde beider Metalle durch Kaliauflösung fällen.

Die ausgesüfsten Oxyde werden geglüht und ge
gen. Man bringt davon so viel, als man nöthig gla
in eine Glaskugel, an welche zu beiden Seiten Glasr
ren angelöthet sind, und leitet darüber, während die
gel erhitzt wird, Chlorwasserstoffgas, um die Oxyde
Chlormetalle zu verwandeln. Zur Entwickelung des Ch
wasserstoffgases bedient man sich eines Apparates, wi
S. 116. abgebildet ist; nur wird in die Flasche *a* tro
nes Chlornatrium geschüttet, und man giefst, aber
nach und nach, durch den Trichter *b* concentrirte Sch
felsäure. Damit das Chlorwasserstoffgas nicht aus
Trichter *b* entweiche, ist es nur nöthig, einen Glass
in denselben zu stecken, der nur bis zu dem Anfange
langen Schenkels des Trichters reicht. Man wählt ei
Glasstab von solcher Dicke, dafs die in den Trichte
gegossene Schwefelsäure nur tropfenweise in die Flas
*a* fallen kann. Durch diese einfache Vorrichtung w

entstehen, wenn ein Glasstab, mit Ammoniak befeucht an das Ende des Apparats gehalten wird, so läfst m die Glaskugel erkalten, während die Entwickelung v Wasserstoffgas noch nicht aufhört.

Nach dem gänzlichen Erkalten bringt man die Gl kugel in Wasser, wodurch Chlormangan aufgelöst w und fein zertheiltes metallisches Kobalt ungelöst zurü bleibt. Das Chlormangan wird indessen nicht vollst dig aufgelöst, sondern es bleiben davon noch brau Flocken zurück, die sich vermehren, wenn die Auflösu lange der atmosphärischen Luft ausgesetzt bleibt. Die Flocken werden aber durch wenige Tropfen Chlorwa serstoffsäure aufgelöst. Da sie länger im Wasser suspe dirt bleiben, als das metallische Kobalt, so kann man s mit der Chlormanganauflösung hiervon abgiefsen. D Kobalt wird nun noch mit Wasser übergossen, das dur einige Tropfen äufserst verdünnter Chlorwasserstoffsäu sehr schwach sauer gemacht worden ist, wodurch die z rückgebliebenen Spuren von Mangan völlig aufgelöst we den, während das Kobalt unangegriffen bleibt. Man gie dies Wasser aber bald davon ab, und süfst das Kob noch durch reines Wasser völlig aus. Es kann auf nem gewogenen Filtrum filtrirt und bei sehr mäfsig Hitze schnell getrocknet und dann gewogen werden. W man sicherer gehen, so erhitzt man einen gewogen Theil davon in Wasserstoffgas auf die Weise, wie S. 116. gezeigt worden ist. — Aus der Auflösung d Chlormangans fällt man durch kohlensaures Alkali k lensaures Manganoxydul auf die Weise, wie es ob S. 63., angegeben worden ist.

Döbereiner (Annalen der Pharmacie, Bd. XI S. 245.) hat folgende Methode angegeben, um Kob vom Mangan zu scheiden. Man verwandelt beide Chlormetalle, löst diese in wasserfreiem Weingeist a und setzt der gesättigten Auflösung die 15- bis 20fa Volummenge reinen Aethers zu. Das Manganchlorür w

gewöhnlich annimmt. Mit dem Schwefelkobalt fällt a
etwas Schwefelmagnesium nieder, besonders wenn d
Schwefelwasserstoff-Ammoniak nicht einen Ueberschu
an Schwefel oder Schwefelwasserstoff enthält. Die G
genwart der Talkerde kann man, wenn das Schwefelk
balt in Kobaltoxyd verwandelt worden ist, in diese
leicht übersehen. Es ist gut, das Kobaltoxyd in Sal
tersäure aufzulösen, die Auflösung zur Trocknifs zu v
dampfen, und die trockene Masse bei einer Temperat
zu erhitzen, welche noch nicht bis zum sichtbaren G
hen geht. Dadurch erhält man Kobaltsuperoxyd, und
Talkerde läfst sich mit verdünnter Schwefelsäure o
Salpetersäure ausziehen. Letzteres ist vorzuziehen, w
man blofs die Lösung bis zur Trocknifs abzudampf
und zu glühen braucht, um reine Talkerde zu erhalt
Diese Scheidungsmethode ist indessen nicht vollständ
und es hält schwer, aus einem Kobaltoxyd, das Talke
enthält, letztere vollständig auszuziehen, ohne nicht etw
Kobaltoxyd zugleich aufzulösen.

der schwefelsauren Baryterde abfiltrirten Flüssigkeit fä
man das Kobaltoxyd durch reines Kali.

**Trennung des Kobaltoxyds von den Alka-
lien.** — Von den feuerbeständigen Alkalien trennt ma
das Kobaltoxyd auf die Weise, dafs man zu der neutra
len oder ammoniakalischen Auflösung Schwefelwasserstof
Ammoniak setzt, und dadurch Schwefelkobalt fällt. I
der abfiltrirten Flüssigkeit zerstört man erst den Uebe
schufs des hinzugesetzten Schwefelwasserstoff-Ammoniak
durch eine Säure, und bestimmt dann die Menge des A
kali's auf die bekannte Weise.

## XVIII. Nickel.

**Bestimmung des Nickels und des Nicke
oxyds.** — Das Nickeloxyd wird aus seinen Auflösu
gen, wie das Kobaltoxyd, am besten durch reine Ka
auflösung niedergeschlagen. Es fällt als ein apfelgrün
voluminöser Niederschlag so vollständig, dafs in der a
filtrirten Flüssigkeit keine Spuren von Nickeloxyd me
entdeckt werden können, wenn bei der Fällung die g
hörige Vorsicht beobachtet, und vorzüglich, wenn d
Ganze erhitzt worden ist. Der Niederschlag ist schw
auszusüfsen, weshalb dazu heifses Wasser angewandt w
den mufs. Nach dem Aussüfsen wird er getrocknet, g
glüht und gewogen. Durch das Glühen wird er schwa
er besteht dann aus reinem Oxyd, das bei mehrmalig
Glühen und Erkalten keine Gewichtsveränderung er
det. Es ist daher nicht nöthig, das geglühte Nickelo
durch Wasserstoffgas zu reduciren, was beim Kobalto
erforderlich ist.

Zum Fällen des Nickeloxyds mufs man sich im
des reinen Kali's bedienen, weil es durch kohlensa
Kali oder kohlensauren Natron nicht so vollständig g
fällt wird.

Reines Kali schlägt das Nickeloxyd nicht nur a

Es gelingt nie, oder doch nur höchst selten, den Ueberschufs des zur Nickeloxydauflösung hinzugesetzten Schwefelwasserstoff-Ammoniaks durch eine schwache Säure, z. B. durch Essigsäure, vollständig zu zerstören, ohne zugleich etwas des gefällten Schwefelnickels zu zersetzen. So wie die geringste Menge dieser Säure im Ueberschusse hinzugefügt wird, enthält gleich die vom Schwefelnickel abfiltrirte Flüssigkeit aufgelöstes Nickeloxyd.

Das erhaltene Schwefelnickel wird wie das entsprechende Schwefelkobalt behandelt, um es in Nickeloxyd zu verwandeln (S. 119.). Wie das Schwefelkobalt wird auch das Schwefelnickel nicht durch Chlorwasserstoffsäure allein zersetzt.

Bestimmung des Nickelsuperoxyds. — Das Superoxyd des Nickels wird durch's Glühen in Nickeloxyd verwandelt. Es kann auch durch Erwärmung mit Chlorwasserstoffsäure unter Chlorentwickelung aufgelöst, und aus dieser Auflösung durch Kalilösung Nickeloxyd gefällt werden.

Trennung des Nickeloxyds vom Kobaltoxyd. — Die Trennung des Nickeloxyds vom Kobaltoxyd ist mit Schwierigkeiten verknüpft; es haben die berühmtesten Chemiker dafür Methoden vorgeschlagen, die mehr oder weniger passend sind. Es kann hier nicht davon die Rede sein, wie man überhaupt Nickeloxyd frei von Kobaltoxyd darstellt, ohne darauf Rücksicht zu nehmen, ob auch die ganze Menge des Nickeloxyds erhalten wird; sondern nur davon, wie die quantitative Trennung beider Oxyde am besten bewerkstelligt werden kann.

Die beste Methode ist die von Phillips, deren sich Berzelius (Schweigger's Jahrbuch, B. XXXII. S. 171.) bedient. Man löst danach beide Oxyde in einer Säure auf, und übersättigt die Auflösung mit Ammoniak. Fällt dadurch etwas Kobaltoxyd, so war die Menge des gebildeten ammoniakalischen Salzes nicht hinreichend; man

sung sehr grofs ist. Man mufs deshalb, wenn man
der ammoniakalischen Flüssigkeit Kali gesetzt, und
durch keinen Niederschlag erhalten hat, mit dem Z
setzen des Fällungsmittels fortfahren, und nicht zu schn
die Meinung fassen, dafs kein Nickeloxyd in der Auf
sung vorhanden sei. Je mehr Chlorwasserstoff-Amm
niak in der Flüssigkeit enthalten war, und je mehr m
Kali zur Fällung des Nickeloxyds bedarf, um so rein
erhält man dasselbe vom Kobaltoxyd.

Aus der vom Nickeloxyd abfiltrirten Flüssigkeit sch
det man nun das Kobaltoxyd am besten dadurch, d
man es durch Schwefelwasserstoff-Ammoniak fällt, u
das erhaltene Schwefelkobalt auf die Weise behand
wie es S. 118. angegeben worden ist.

Ist in der Auflösung Talkerde, aufser den Oxyd
des Kobalts und des Nickels, enthalten, so gelingt
Trennung, nach Berzelius, nicht, weil aus der amm
niakalischen Auflösung durch Kalilösung Kobaltoxyd-Ta
erde gefällt wird, welche eine grüne Farbe, wie die
Nickeloxyds, hat. Es hängt dann von der Menge
Talkerde ab, ob noch etwas oder gar kein Kobaltox
in der Auflösung zurückbleibt.

Aufser dieser Methode von Phillips bedient m
sich häufig zur Trennung der Oxyde des Kobalts u
des Nickels einer Methode, welche von Laugier h
rührt. Sie eignet sich indessen nur in dem Falle, we
die Menge des Nickeloxyds äufserst gering gegen die
Kobaltoxyds ist, und dann ist sie zu empfehlen. M
fällt beide Oxyde durch Kalilösung aus ihrer Auflösu
und übergiefst sie mit einer Auflösung von Oxalsäu
wodurch sie in oxalsaure Salze verwandelt werden,
in einem Ueberschusse von Oxalsäure fast unlöslich si
weshalb die über den Salzen stehende Flüssigkeit ab
gossen, oder für sich abgedampft, und der Rückstand d
Salzen hinzugefügt werden kann. Die Salze werden
dann in einem Ueberschusse von Ammoniak aufgel

essigsaure Salze verwandelt, und aus der Auflösung, zu der noch freie Essigsäure hinzugefügt wird, das Zinkoxyd als Schwefelzink fällt. Man verfährt auf dieselbe Weise, wie bei der Trennung des Zinkoxyds vom Manganoxydul (S. 111.) und vom Kobaltoxyd (S. 120.). Wesentlich hierbei ist, dafs in der Auflösung keine starke Säure, nur Essigsäure allein, enthalten sei.

Befindet sich in der zu untersuchenden Verbindung Nickel und Zink im metallischen Zustande, wie dies z. B. der Fall ist bei mehreren Metalllegirungen, die in neueren Zeiten als Surrogate des Silbers gebraucht werden, so löst man sie in Salpetersäure oder in Königswasser auf, und fällt aus dieser Auflösung, unter gehöriger Vorsicht, durch kohlensaures Alkali die Oxyde, welche man in überschüssiger Essigsäure auflöst und durch Schwefelwasserstoffgas trennt.

Sind noch andere Metalle in der Verbindung enthalten, so werden diese auf andere Weise getrennt. Ist Kupfer noch zugegen, so scheidet man dieses davon nach einer Methode, die erst später beim Kupfer wird angegeben werden. — Man mufs hierbei immer darauf Rücksicht nehmen, dafs durch kohlensaures Alkali das Nickeloxyd nicht ganz vollständig gefällt wird.

Trennung des Nickeloxyds vom Eisenoxyd. — Das Eisenoxyd trennt man vom Nickeloxyd auf eine ähnliche Weise, wie es vom Kobaltoxyd getrennt wird. Man setzt gewöhnlich zur Auflösung beider, wenn sie eine hinreichende Menge von Chlorwasserstoff-Ammoniak oder anderen ammoniakalischen Salzen enthält, Ammoniak, und fällt dadurch das Eisenoxyd, das schnell abfiltrirt und ausgesüfst wird. Aus der abfiltrirten Flüssigkeit fällt man das Nickeloxyd durch Kaliauflösung.

Man erhält ein besseres Resultat, wenn man durch bernsteinsaures Alkali das Eisenoxyd vom Nickeloxyd auf ähnliche Weise trennt, wie vom Manganoxydul und Kobaltoxyd (S. 78. und S. 121.).

setzt, so lange stehen, bis das Schwefelnickel sich v
ständig abgesondert hat; hierauf filtrirt man es und s
es mit Wasser aus, zu welchem noch eine sehr geri
Menge von Schwefelwasserstoff-Ammoniak gesetzt w
den ist. Das erhaltene Schwefelnickel wird so beh
delt, wie es oben angeführt worden ist. Die abfiltri
Flüssigkeit wird durch eine Säure sauer gemacht und
wärmt; darauf filtrirt man sie wieder, und scheidet
ihr die Talkerde.

Es ist hierbei das zu berücksichtigen, was S. 1
von der Trennung des Kobaltoxyds und der Talkerde
sagt worden ist. Sollte im erhaltenen Nickeloxyde n
Talkerde enthalten sein, so kann diese auf dieselbe We
wie es beim Kobaltoxyde gezeigt worden ist, erkannt u
annähernd geschieden werden.

Kann man Talkerde und Nickeloxyd als neut
essigsaure Salze erhalten, so können sie aus der verdü
ten Auflösung durch einen Strom von Schwefelwass
stoffgas getrennt werden, wodurch, wenn keine freie
sigsäure vorhanden ist, das Nickeloxyd ziemlich vollst
dig als Schwefelnickel gefällt werden kann, während
Talkerde aufgelöst bleibt.

Es gelingt nicht, die Talkerde von dem Nickelo
aus einer ammoniakalischen Flüssigkeit durch Zusatz
ner Auflösung von phosphorsaurem Natron zu trenn
wodurch die Talkerde niedergeschlagen wird; die so
fällte phosphorsaure Ammoniak-Talkerde enthält n
Nickeloxyd, das durch keinen Ueberschufs von Am
niak davon getrennt werden kann, und wodurch das Ta
erdesalz grünlich gefärbt wird.

Trennung des Nickeloxyds von der Kal
erde. — Von der Kalkerde trennt man das Nickelo
auf folgende Weise: Man macht die verdünnte Au
sung beider ammoniakalisch, fällt dann die Kalkerde du
oxalsaures Ammoniak, und filtrirt die oxalsaure Kalke
schnell. Aus der abfiltrirten Flüssigkeit fällt man
Nickeloxyd durch reine Kaliauflösung.

**Trennung des Cadmiumoxyds von den Ox**
**den des Nickels, des Kobalts, des Zinks, d**
**Eisens, des Mangans, den Erden und den A**
**kalien.** — Um Cadmiumoxyd von den bisher abgeha
delten Oxyden zu trennen, braucht man nur die Aufl
sung mit einer Säure, z. B. mit Chlorwasserstoffsäu
sauer zu machen, sie darauf mit vielem Wasser zu ve
dünnen, und durch die verdünnte Auflösung einen lan
samen Strom von Schwefelwasserstoffgas so lange str
chen zu lassen, bis die Flüssigkeit vollkommen damit g
sättigt ist, und noch stark danach riecht, wenn auch ke
Schwefelwasserstoffgas mehr hindurch strömt. Es wi
auf diese Weise Schwefelcadmium gefällt, das in ein
verdünnten sauren Auflösung unauflöslich ist, währe
die Oxyde des Nickels, des Kobalts, des Zinks, des E
sens und des Mangans aus sauren Auflösungen, auch we
diese verdünnt sind, durch Schwefelwasserstoffgas nic
niedergeschlagen werden.

Will man auf diese Weise Zinkoxyd vom Cadmiu
oxyd trennen, so mufs man zu der Auflösung mehr Sä
hinzusetzen, als erforderlich ist, wenn die Oxyde des N
kels, des Kobalts, des Eisens und des Mangans davon g
trennt werden sollen.

Auch die Auflösungen der Erden und der Alkali
werden durch Schwefelwasserstoffgas nicht verändert, u
daher leicht dadurch vom Cadmiumoxyd getrennt.

Das gebildete Schwefelcadmium hat eine verschiede
Farbe, je nachdem die Auflösung, aus der es durch Schw
felwasserstoffgas gefällt worden ist, mehr oder wenig
verdünnt war, und sieht daher bald orange, bald g
aus. Man kann es auf einem gewogenen Filtrum filtri
und mit reinem Wasser aussüfsen; darauf kann man
sorgsam, bei einer höchst gelinden Wärme, so lange tro
nen, bis es nach mehreren Wägungen nichts am Gewic
verliert. Aus dem Gewichte desselben berechnet m
dann die Menge des Oxydes oder des Metalles, je na

len oder ammoniakalischen Auflösung vollständig durch Schwefelwasserstoff-Ammoniak fällen; dann ist es aber nothwendig, den gebildeten Niederschlag mit Chlorwasserstoffsäure zu behandeln, und das Cadmiumoxyd aus der Auflösung durch kohlensaures Kali zu fällen.

## XX. Blei.

**Bestimmung des Bleies und des Bleioxyds.** — Das Bleioxyd wird am besten aus seinen Auflösungen durch oxalsaures Ammoniak gefällt, wobei, wie bei der Fällung der Kalkerde, die Auflösung entweder neutral, oder auch sehr schwach ammoniakalisch sein mufs. Das oxalsaure Bleioxyd glüht man nach dem Aussüfsen und Trocknen in einem kleinen, offnen, tarirten Porcellantiegel; es wird dadurch in Bleioxyd verwandelt, dessen Gewicht man bestimmt, und daraus die Menge des Bleies berechnet, wenn dies in der Verbindung als Metall enthalten gewesen ist.

Verbrennt man, wie man bei andern Niederschlägen zu thun pflegt, das Filtrum, worauf das oxalsaure Bleioxyd filtrirt worden ist, so kann durch die Kohle des Papiers etwas Bleioxyd reducirt werden. Man mufs daher das oxalsaure Bleioxyd so viel wie möglich vom Filtrum abmachen, und dieses besonders zu Asche verbrennen; vor dem Wägen wird dann diese Asche dem geglühten Niederschlage noch zugefügt. Das Verbrennen des Filtrums geschieht am besten in dem Porcellantiegel, ehe das oxalsaure Bleioxyd darin geglüht wird.

Dieselbe Vorsicht ist auch zu beobachten, wenn andere Bleiniederschläge, das schwefelsaure Bleioxyd ausgenommen, geglüht werden, was immer, wenn es sein kann, in kleinen, sehr dünnen Porcellantiegeln über der Spirituslampe mit doppeltem Luftzuge geschehen mufs.

Man kann auch das Bleioxyd durch kohlensaures Ammoniak fällen, wobei die Flüssigkeit aber erwärmt

rden mufs. Enthält das zur Fällung bestimmte kohlensaure Ammoniak viel zweifach kohlensaures Ammoniak, so ist es gut, etwas reines Ammoniak hinzuzufügen, weil sonst das Bleioxyd nicht vollständig gefällt wird, indem Spuren davon, die indessen nur aufserordentlich gering sind, aufgelöst bleiben. Das erhaltene kohlensaure Bleioxyd wird, wie das oxalsaure Bleioxyd, in einem Porcellantiegel geglüht, wodurch es seine Kohlensäure verliert und sich in Oxyd verwandelt, dessen Gewicht man bestimmt.

Will man das Bleioxyd als schwefelsaures Salz bestimmen, so ist es nöthig, die Auflösung, nachdem Schwefelsäure hinzugesetzt worden ist, bis zur Trocknifs abzudampfen, und den Rückstand so lange in einem Platintiegel zu erhitzen, bis die überschüssig hinzugesetzte Schwefelsäure verjagt worden ist; das erhaltene schwefelsaure Bleioxyd wird gewogen. Das Glühen kann in einem Platintiegel geschehen, wenn in dem schwefelsauren Bleioxyde keine organische Substanzen enthalten waren.

Das Blei in metallischem Zustande wird in seinen Verbindungen in Salpetersäure aufgelöst. In der Auflösung ist Bleioxyd enthalten, dessen Menge man nach den beschriebenen Methoden bestimmt, und daraus die des Bleies berechnet.

Bestimmung der Bleisuperoxyde. — Sie können durch's Glühen in Bleioxyd verwandelt werden. Sind sie in Substanzen enthalten, die nicht geglüht werden dürfen, so können sie durch längere Erwärmung mit Chlorwasserstoffsäure unter Chlorgasentwickelung in Chlorblei umgeändert werden. Dies kann durch vieles Wasser aufgelöst werden, wenn dadurch das Blei von andern Substanzen getrennt werden kann.

Trennung des Bleioxyds vom Cadmiumoxyd. — Bleioxyd und Cadmiumoxyd trennt man am besten auf die Weise, dafs man die Auflösung beider mit Schwefelsäure versetzt, dann bis zur Trocknifs abdampft und

verbrennt, ohne dabei schwefelsaures Bleioxyd zu reduciren. Nach dem Glühen wird es gewogen.

Das Schwefelblei kann auch mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure behandelt werden, wobei Schwefelwasserstoffgas entwickelt wird. Man setzt darauf Salpetersäure hinzu, und dampft das Ganze bis zur Trocknifs ab; das Filtrum wird dabei vollständig oxydirt. Die trockene Masse übergiefst man in einem Porcellantiegel vorsichtig mit Schwefelsäure, und erhitzt sie so lange, bis die überschüssig hinzugesetzte Schwefelsäure verjagt worden ist; darauf wird das gebildete schwefelsaure Bleioxyd gewogen. Es ist nicht anzurathen, das Chlorblei, das man aus dem Schwefelblei erhält, als solches zu bestimmen.

Die vom Schwefelblei abfiltrirte Flüssigkeit erwärmt man zuerst so lange, bis der Geruch nach Schwefelwasserstoffgas verschwunden ist, und scheidet dann aus ihr die übrigen Substanzen. War mit dem Bleioxyd vorher Eisenoxyd verbunden, so ist dies durch das Schwefelwasserstoffgas in Oxydul verwandelt worden; die Flüssigkeit mufs daher mit Salpetersäure oder mit Chlorgas behandelt werden.

Diese Methode, das Bleioxyd durch Schwefelwasserstoffgas von den Oxyden zu trennen, die aus ihren sauren Auflösungen nicht dadurch gefällt werden, ist jeder andern Trennungsmethode vorzuziehen, wie z. B. der, das Bleioxyd durch Schwefelsäure zu fällen, wenn die andere mit derselben verbundene Base ein auflösliches Salz mit der Schwefelsäure bildet.

Man kann vollständig Bleioxyd aus neutralen oder ammoniakalischen Auflösungen durch Schwefelwasserstoff-Ammoniak als Schwefelblei fällen, besonders wenn man es von Alkalien oder einigen Erden trennen will. Das erhaltene Schwefelblei mufs indessen in schwefelsaures Bleioxyd verwandelt werden. — Enthält das Schwefelwasserstoff-Ammoniak einen Ueberschufs von Schwefel, so

nach dem Trocknen im Porcellantiegel geglüht, wodu
er seine weiſse Farbe verliert und gelb wird; wenn
Hitze der Spirituslampe nicht zu stark ist, so schmilz
nicht. Das Filtrum reinigt man so viel wie möglich v
Niederschlage, und verbrennt es für sich allein zu Asch

Kohlensaures Kali und reines Kali schlagen das W
muthoxyd eben so vollständig wie das kohlensaure A
moniak nieder; der Niederschlag enthält indessen im
Spuren von Kali, wenn er auch noch so gut ausges
wird. Kohlensaures Natron fällt aber das Wismutho
nicht so vollständig wie kohlensaures Ammoniak und k
lensaures Kali.

Wenn Wismuthoxyd quantitativ durch kohlensa
Ammoniak niedergeschlagen werden soll, so muſs du
aus die Auflösung ganz frei von Chlorwasserstoffs
sein. Ist dies nicht der Fall, so wird das Oxyd z
auch vollständig gefällt, aber der Niederschlag en
dann Chlorwismuth, das durch keinen Ueberschuſs
Fällungsmittels, selbst wenn man auch kohlensaures
angewandt hat, vollständig zersetzt werden kann. W
ein solcher Niederschlag nach dem Trocknen geglüht v
so sublimirt sich Chlorwismuth, und es bleibt Wism
oxyd zurück, das aber noch Chlorwismuth enthält.

Bei quantitativen Analysen darf man daher das W
muth, Wismuthlegirungen oder Wismuthoxyd nur in
petersäure und nicht in Königswasser auflösen. Will
Wismuthoxyd quantitativ bestimmen, wenn die Auflö
Chlorwasserstoffsäure enthält, so muſs man es als Sc
felwismuth niederschlagen. Man braucht dann nur zu
Auflösung Ammoniak und Schwefelwasserstoff-Ammo
zu setzen; es fällt Schwefelwismuth nieder, welches
nach dem Aussüſsen noch feucht mit dem Filtrum
Trichter nimmt und mit Salpetersäure übergieſst.
Schwefelwismuth wird hiervon schon in der Kälte a
griffen; man digerirt es indessen bei einer mäſsigen W
so lange, bis der ausgeschiedene Schwefel von ganz g

schlagen. — Es ist hierbei nöthig, Schwefel
etwas verdünnten Auflösung beider Oxyd
wenn diese zu wenig davon enthält, und
schwefelsaure Bleioxyd bald zu filtriren, w
auch schwefelsaures Wismuthoxyd in kleine
absetzt.

Diese Methode, Wismuthoxyd von Bleio
nen, giebt kein aufserordentlich genaues R
das schwefelsaure Bleioxyd nicht ganz un
Wasser und in sauren Auflösungen ist; doch
felsäure weit weniger davon auf, als andere

Eine andere Methode, beide Metalle
Oxyde von einander zu trennen, ist folgend
die Metalle oder deren Oxyde in Salpetersä
mit möglichst wenigem Wasser verdünnt ist.
ser ganz wegzulassen, geht nicht an, weil die
die Oxyde nicht vollständig durch die conce
aufgelöst werden. Zu der salpetersauren Au
man Chlorwasserstoffsäure, so dafs durch sie
vollständig in Chlormetalle verwandelt werde
ein Ueberschufs der Säure vorhanden ist.
man eine grofse Menge starken Alkohols hi
chem man etwas Aether hinzufügen kann, wo

hol, und fällt vermittelst des Schwefelwasserstoffgases s Chlorwismuth als Schwefelwismuth.

Diese Trennung gelingt um so besser, je stärker der gewandte Alkohol ist, wenn er einen kleinen Zusatz n Aether und etwas freie Chlorwasserstoffsäure enthält, wodurch das Chlorblei besser ungelöst bleibt. Doch h bei diesen Vorsichtsmaafsregeln erhält man, nach nder, etwas weniger Chlorblei, oft an 5 Procent, als n erhalten sollte, obgleich dieses für sich vollständig löslich in Alkohol ist.

Bleioxyd und Wismuthoxyd als salpetersaure Salze rmittelst Alkohol zu trennen, geht nicht an, weil das lpetersaure Bleioxyd selbst im stärksten Alkohol nicht llständig unauflöslich ist.

Ist Blei vom Wismuth im metallischen Zustande zu nnen, so ist die beste Methode der Trennung die, über e erhitzte Legirung Chlorgas zu leiten, wodurch Chlorsmuth abdestillirt werden kann, während Chlorblei zurückbleibt. Wendet man dabei eine zu starke Hitze an, kann etwas Chlorblei verflüchtigt werden; ist indessen die angewandte Hitze zu schwach, so wird oft nicht s Chlorwismuth verflüchtigt. Das Chlorwismuth wird Wasser geleitet, welches so viel Chlorwasserstoffsäure thält, dafs alles Chlorwismuth aufgelöst bleibt; aus ser Auflösung fällt man durch Schwefelwasserstoffgas hwefelwismuth.

Trennung des Wismuthoxyds vom Cadmiumxyd. — Eine genaue Methode, Cadmiumoxyd vom Wisthoxyd zu trennen, ist noch nicht bekannt. — Man nnte sich des Ammoniaks zur Scheidung beider bedien, welches das Cadmiumoxyd leicht auflöst, das Wisthoxyd hingegen nicht.

Trennung des Wismuthoxyds von den Oxyden des Nickels, des Kobalts, des Zinks, des Eisens, des Mangans, den Erden und den Alkalien. — Wismuthoxyd wird durch Schwefelwasserstoff-

sungen milchicht werden, so mufs man vorh
zu der Auflösung setzen, wodurch die Trübu
sigkeit vermieden wird, wenn man sie mit
dünnt. Ist dies geschehen, so wird Schwef
gas hindurch geleitet. Das gefällte Schwefel
setzt man durch Salpetersäure auf die Weise,
angegeben ist, und fällt dann aus der salpet
lösung das Oxyd durch kohlensaures Ammo

Auf diese Weise trennt man vom Wism
Oxyde des Nickels, des Kobalts, des Zinks,
des Mangans, so wie die Erden und Alkalie
vom Schwefelwismuth abfiltrirten Flüssigkeit
Substanzen, die mit dem Wismuthoxyde ver
ren, geschieden. Wenn diese indessen durc
res Ammoniak nicht fällbar sind, wie die fe
gen Alkalien, so braucht man zur Trennung
felwasserstoffgas anzuwenden, sondern sie kö
durch eine Auflösung von kohlensaurem Am
Wismuthoxyde getrennt werden.

## XXII. Uran.

**Bestimmung des Uranoxyds.** — Da

sige Schwefelsäure in gehöriger Menge vorhanden ist. Das schwefelsaure Bleioxyd bleibt ungelöst zurück, es wird abfiltrirt und mit Wasser ausgesüfst, zu welchem etwas Schwefelsäure gesetzt worden ist; darauf trocknet und glüht man es. Aus der abfiltrirten Flüssigkeit wird das Wismuthoxyd durch kohlensaures Ammoniak niedergeschlagen. — Es ist hierbei nöthig, Schwefelsäure zu der etwas verdünnten Auflösung beider Oxyde zu setzen, wenn diese zu wenig davon enthält, und das gefällte schwefelsaure Bleioxyd bald zu filtriren, weil sich sonst auch schwefelsaures Wismuthoxyd in kleinen Krystallen absetzt.

Diese Methode, Wismuthoxyd von Bleioxyd zu trennen, giebt kein aufserordentlich genaues Resultat, weil das schwefelsaure Bleioxyd nicht ganz unauflöslich in Wasser und in sauren Auflösungen ist; doch löst Schwefelsäure weit weniger davon auf, als andere Säuren.

Eine andere Methode, beide Metalle oder deren Oxyde von einander zu trennen, ist folgende: Man löst die Metalle oder deren Oxyde in Salpetersäure auf, die mit möglichst wenigem Wasser verdünnt ist. Das Wasser ganz wegzulassen, geht nicht an, weil die Metalle und die Oxyde nicht vollständig durch die concentrirte Säure aufgelöst werden. Zu der salpetersauren Auflösung setzt man Chlorwasserstoffsäure, so dafs durch sie die Oxyde vollständig in Chlormetalle verwandelt werden und noch ein Ueberschufs der Säure vorhanden ist. Dann setzt man eine grofse Menge starken Alkohols hinzu, zu welchem man etwas Aether hinzufügen kann, wodurch Chlorblei ungelöst bleibt und Chlorwismuth aufgelöst wird, welches durch keine Verdünnung mit Alkohol theilweise, wie durch Wasser, zersetzt wird. Man läfst das Chlorblei sich vollständig setzen, filtrirt es auf einem gewogenen Filtrum, und süfst es mit ätherhaltigem Alkohol aus. — Zu der alkoholischen Auflösung des Chlorwismuths setzt man Wasser, verdampft bei gelinder Hitze den Al-

kohol, und fällt vermittelst des Schwefelwasserstoffgases das Chlorwismuth als Schwefelwismuth.

Diese Trennung gelingt um so besser, je stärker der angewandte Alkohol ist, wenn er einen kleinen Zusatz von Aether und etwas freie Chlorwasserstoffsäure enthält, wodurch das Chlorblei besser ungelöst bleibt. Doch auch bei diesen Vorsichtsmaafsregeln erhält man, nach Lander, etwas weniger Chlorblei, oft an 5 Procent, als man erhalten sollte, obgleich dieses für sich vollständig unlöslich in Alkohol ist.

Bleioxyd und Wismuthoxyd als salpetersaure Salze vermittelst Alkohol zu trennen, geht nicht an, weil das salpetersaure Bleioxyd selbst im stärksten Alkohol nicht vollständig unauflöslich ist.

Ist Blei vom Wismuth im metallischen Zustande zu trennen, so ist die beste Methode der Trennung die, über die erhitzte Legirung Chlorgas zu leiten, wodurch Chlorwismuth abdestillirt werden kann, während Chlorblei zurückbleibt. Wendet man dabei eine zu starke Hitze an, so kann etwas Chlorblei verflüchtigt werden; ist indessen die angewandte Hitze zu schwach, so wird oft nicht alles Chlorwismuth verflüchtigt. Das Chlorwismuth wird in Wasser geleitet, welches so viel Chlorwasserstoffsäure enthält, dafs alles Chlorwismuth aufgelöst bleibt; aus dieser Auflösung fällt man durch Schwefelwasserstoffgas Schwefelwismuth.

Trennung des Wismuthoxyds vom Cadmiumoxyd. — Eine genaue Methode, Cadmiumoxyd vom Wismuthoxyd zu trennen, ist noch nicht bekannt. — Man könnte sich des Ammoniaks zur Scheidung beider bedienen, welches das Cadmiumoxyd leicht auflöst, das Wismuthoxyd hingegen nicht.

Trennung des Wismuthoxyds von den Oxyden des Nickels, des Kobalts, des Zinks, des Eisens, des Mangans, den Erden und den Alkalien. — Wismuthoxyd wird durch Schwefelwasserstoff-

wird mit einer Auflösung von Chlorwasserstoff-Ammoni
gewaschen. Aus der abfiltrirten Flüssigkeit scheidet m
das feuerbeständige Alkali.

## XXIII. Kupfer.

**Bestimmung des Kupfers und des Kupfe oxyds.** — Das Kupferoxyd läfst sich aus seinen Aufl sungen am besten durch reine Kaliauflösung fällen. D kupferoxydhaltige Flüssigkeit wird in einer Porcella schale, oder besser in einer Platinschale vorsichtig zu Kochen gebracht, und dann mit einer Auflösung von Ka versetzt; hierdurch wird das Kupferoxyd mit braunschwa zer Farbe als ein schwerer Niederschlag gefällt.

Geschieht das Fällen des Kupferoxyds in der Kält so fällt Kupferoxydhydrat als ein voluminöser blauer Ni derschlag, der aber durch's Kochen schwer und brau schwarz wird und sich in Kupferoxyd verwandelt. I ist immer nothwendig, das Kupferoxydhydrat durch E wärmen in Kupferoxyd zu verwandeln, weil ersteres nic

en, giebt nicht ein genaues Resultat, weil das reguli-
sche Kupfer sich während des Trocknens oxydulirt, u
auch gewöhnlich mit Kohle gemengt ist, welche, ind
das Eisen aufgelöst wird, sich ausscheidet. Man bedi
sich daher derselben nur in gewissen Fällen.

Das Kupfer im metallischen Zustande wird in sei
Verbindungen in Salpetersäure, oder auch in Königsw
ser aufgelöst. In der Auflösung ist immer Kupfero
enthalten, das auf die beschriebene Weise gefällt wi
und aus dessen Gewicht man die Menge des metallisch
Kupfers berechnet.

**Bestimmung des Kupferoxyduls.** — Ist in e
ner Substanz Kupferoxydul enthalten, so wird dassel
durch Auflösung in Salpetersäure in Kupferoxyd verwa
delt, das durch Kalilösung gefällt wird, und aus dess
Gewicht man die Menge des in der Substanz enthalt
nen Kupferoxyduls berechnet.

Ist in einer Auflösung Kupferchlorür enthalten, s
verwandelt sich dies beim Zutritt der Luft und bei e
nem Ueberschusse von Chlorwasserstoffsäure nach ei

das Kupferoxyd.

Die von diesem Niederschlage abfiltrirt
enthält noch eine sehr kleine Quantität von
rem Bleioxyd, die zuerst vom Wasser aufgelö
das Uebermaafs des Kali's aufgelöst erhalten
Man setzt so viel einer Säure zu dieser Au
die Flüssigkeit dadurch gesättigt wird, und fi
was oxalsaures Ammoniak hinzu, wodurch m
Menge Bleioxyd als oxalsaures Salz nieder
wird geglüht und so in Bleioxyd verwandel

Auf ähnliche Weise behandelt man jed
welche beide Oxyde aufgelöst enthält; es ist
dafs sie keine ammoniakalische Salze enth
Verdampfen des schwefelsauren Ammoniaks
rigkeiten verbunden ist.

Nach dieser Methode erhält man ein g
sultat, als wenn man Bleioxyd und Kupfe
kohlensaures Ammoniak trennt. Das gefällte
Bleioxyd enthält, wenn auch ein grofser Ueb
kohlensaurem Ammoniak angewandt worden
etwas Kupferoxyd, wodurch es grünlich g
Uebergiefst man auf dem Filtrum das kohle
oxyd mit einer Auflösung von kohlensaurem

den, zu welchem etwas Schwefelwasserstoffwasser hin
gesetzt worden ist. Süfst man das gefällte Schwefel
pfer mit reinem Wasser zu langsam aus, so läuft zu
immer das Aussüfsungswasser klar durch's Filtrum, we
aber dasselbe mit der vom Schwefelkupfer abfiltrirt
Flüssigkeit vereinigt wird, so wird dieselbe oft stark
bräunt. Die Ursache dieser Erscheinung ist die, dafs
frisch gefällte Schwefelkupfer sich beim Zutritt der L
etwas oxydirt, und das Oxydirte vom Wasser aufge
wird. Vermischt sich nun diese Auflösung mit der Fl
sigkeit, die vom Schwefelkupfer abfiltrirt worden ist,
wird, weil sie noch freies Schwefelwasserstoff aufgel
enthält, wiederum etwas Schwefelkupfer gefällt und
Flüssigkeit gebräunt. Man hat dies nicht zu befürcht
wenn das Aussüfsungswasser etwas Schwefelwasserst
aufgelöst enthält, oder auch, wenn das Aussüfsen se
rasch geschieht und nicht unterbrochen wird.

Wenn aus einer sauren Flüssigkeit Kupferoxyd
Schwefelkupfer durch Schwefelwasserstoffgas gefällt wi
so ist die Fällung vollendet, wenn das Schwefelkupf

sen die Digestion des Schwefelkupfers nu
Hitze, und nur so lange, bis der abgesch
fel von gelber Farbe ist, so läſst sich no
das Kupferoxyd durch Kali fällen.

Wenn indessen unvorsichtiger Weis
mit dem Schwefelkupfer zu lange mit der
gestion gestanden hat, und man befürcht
das Kali aus der Auflösung nicht den ganz
Kupferoxyds fällen kann, so muſs entweder
einmal durch Schwefelwasserstoffgas als S
gefällt werden, oder, was besser ist, man
Auflösung Schwefelsäure, und dampft diese
der Hitze bis fast zur Trockniſs, oder so
keine salpetersauren Dämpfe mehr entwic
Durch die Schwefelsäure wird hierbei die
ganische Substanz verkohlt, und zuletzt die
der ausgeschiedenen Kohle während der Er
der concentrirten Schwefelsäure oxydirt. N
auf das schwefelsaure Kupferoxyd mit der
schüssigen Schwefelsäure in Wasser auf,
der Auflösung das Kupferoxyd durch Kalil

Man kann auch Kupferoxyd aus neutra
moniakalischen Auflösungen vollständig dur

centrirter rauchender Salpetersäure ganz au
handelt, wie es S. 143. vom Schwefelblei a
ist; man dampft Alles zur Trocknifs ab,
schwach geglühten schwefelsauren Bleiox
das schwefelsaure Kupferoxyd durch Was

## XXIV. Silber.

**Bestimmung des Silbers und oxyds.** — Das Silberoxyd kann mit g
keit und leichter, als viele der übrigen C
dern Substanzen getrennt und quantitativ
den. Aus einer Auflösung wird das Si
Chlorwasserstoffsäure als Chlorsilber, we
lich ist, niedergeschlagen. Hierbei hat ma
Vorsichtsmaafsregel zu beobachten, als di
der Fällung des Chlorsilbers durch etwa
sauer zu machen. Aus einer neutralen
sich das gebildete Chlorsilber nicht so g
moniakalisch darf sie nicht sein, da be
schusse des Ammoniaks gar kein Chlor
schlagen wird. Hat man eine stark con
oxydauflösung, so mufs man sie nicht

berechnen, weil es sich während des Trocknens an der Luft etwas oxydirt. Es ist daher nothwendig, das Schwefelkupfer in Kupferoxyd zu verwandeln, und dieses zu bestimmen. Dies geschieht am besten auf folgende Weise: Man trocknet das Schwefelkupfer so lange, bis es leicht vom Filtrum abgenommen und in ein Becherglas geschüttet werden kann. Das Filtrum mit dem wenigen ihm anhängenden Schwefelkupfer wird vorsichtig auf dem Dekkel eines Platintiegels zu Asche verbrannt, und diese ebenfalls zu dem Schwefelkupfer in das Becherglas gebracht. Man übergiefst es darauf mit Salpetersäure oder besser mit Königswasser, und läfst es damit so lange digeriren, bis der ausgeschiedene Schwefel von gelber Farbe ist, was in nicht sehr langer Zeit geschieht. Durch Königswasser wird dies weit leichter bewirkt, als durch Salpetersäure allein. Die Auflösung filtrirt man vom ausgeschiedenen Schwefel, süfst diesen aus, und fällt aus der warmen Auflösung durch Kalilösung das Kupferoxyd.

Man kann auch das Schwefelkupfer auf die Weise in Kupferoxyd verwandeln, wenn man es, nachdem es auf dem Filtrum ziemlich trocken geworden ist, in einem Platintiegel beim Zutritt der Luft so lange glüht, bis keine Schwefelflamme sich mehr im Platintiegel zeigt, den geglühten Rückstand in einer Säure auflöst, und aus dieser Auflösung das Kupferoxyd vermittelst einer Auflösung von reinem Kali fällt. Das Filtrum des Schwefelkupfers kann dabei auf die gewöhnliche Art im Platintiegel verbrannt werden. Da beim Rösten des Schwefelkupfers sich immer mehr oder weniger Kupferoxydul bildet, so ist es gut, zur Auflösung des geglühten Rückstandes Salpetersäure, und diese heifs anzuwenden. Es scheidet sich oft dadurch noch etwas nicht oxydirter Schwefel aus, welcher abfiltrirt werden mufs. Diese Methode ist indessen nicht so zweckmäfsig, wie die so eben beschriebene.

Wenn man das Schwefelkupfer mit dem Filtrum unmittelbar nach dem Auswaschen noch feucht mit Salpe-

tersäure oder Königswasser digerirt, und besonders wenn die Digestion längere Zeit bei etwas starker Hitze geschieht, so erzeugt sich durch Einwirkung der Säure auf das Papier des Filtrums eine organische Substanz, durch deren Gegenwart die Fällung des Kupferoxyds durch Kaliauflösung nicht vollständig geschieht. Geschieht indessen die Digestion des Schwefelkupfers nur bei geringer Hitze, und nur so lange, bis der abgeschiedene Schwefel von gelber Farbe ist, so läfst sich noch vollständig das Kupferoxyd durch Kali fällen.

Wenn indessen unvorsichtiger Weise das Filtrum mit dem Schwefelkupfer zu lange mit der Säure in Digestion gestanden hat, und man befürchten mufs, dafs das Kali aus der Auflösung nicht den ganzen Gehalt des Kupferoxyds fällen kann, so mufs entweder dasselbe noch einmal durch Schwefelwasserstoffgas als Schwefelkupfer gefällt werden, oder, was besser ist, man setzt zu der Auflösung Schwefelsäure, und dampft dieselbe bei gelinder Hitze bis fast zur Trocknifs, oder so lange ab, bis keine salpetersauren Dämpfe mehr entwickelt werden. Durch die Schwefelsäure wird hierbei die aufgelöste organische Substanz verkohlt, und zuletzt die gröfste Menge der ausgeschiedenen Kohle während der Erwärmung mit der concentrirten Schwefelsäure oxydirt. Man löst darauf das schwefelsaure Kupferoxyd mit der noch überschüssigen Schwefelsäure in Wasser auf, und fällt aus der Auflösung das Kupferoxyd durch Kalilösung.

Man kann auch Kupferoxyd aus neutralen oder ammoniakalischen Auflösungen vollständig durch Schwefelwasserstoff-Ammoniak niederschlagen. Das gefällte Schwefelkupfer ist vollkommen unauflöslich in jedem Ueberschusse von Ammoniak und von Schwefelwasserstoff-Ammoniak; es oxydirt sich aber an der Luft noch leichter, als das aus einer sauren Auflösung durch Schwefelwasserstoffgas gefällte Schwefelkupfer, und mufs daher mit Wasser ausgesüfst werden, zu welchem etwas Schwefel-

durch Erhitzen concentrirt. D
durch zerstört, während Chlor
frei wird und sich verflüchtigt.
nem neuen Zusatz von Chlorwa
ten Auflösung sich ein Chlorger
setzen der Säure wiederholt we
eine Auflösung von Zinnchlorür
fährt dann so, wie es eben bes

Wenn eine zu untersuchen
bindung Salpetersäure enthält, i
concentrirte Chlorwasserstoffsäu
sich aber eine bedeutende Men
einer Auflösung, in welcher Qu
stimmt werden soll, so erhält ma
sicht, die richtige Menge des Q
Es ist in diesem Falle besser, a
telst Schwefelwasserstoffgas das
felquecksilber zu fällen, und a
die des Quecksilbers zu bestimm
ten gezeigt werden wird.

Will man phosphorichte Sä
durch's Zerfliefsen des Phosphors
des Quecksilbers anwenden, so v
so, wie beim Gebrauche des Zi

trennten Flüssigkeit sich kein (
vollständig von der gänzlichen
überzeugt zu sein, kann man en
etwas Schwefelwasserstoffwasse
Gehalt an Quecksilber prüfen.
sehr gelinder Wärme getrockne
mehr abnimmt.

Durch Reduction auf nass
die Menge des Quecksilbers in
Substanz am besten und genaue
erfüllen nur sehr unvollkommen
kann z. B. aus Auflösungen du
vollständig gefällt werden.

Man bestimmt oft die Me
einer Substanz, indem man es v
theilen abdestillirt. Diese Method
viele Vorsicht, und giebt selbst
samkeit nicht so genaue Resultat
nassem Wege. Das Verfahren
quecksilberhaltige Substanz wird
gewogen, und dann, wenn das Qu
oder als Sauerstoffsalz, oder als S
ist, mit kohlensaurem Alkali ode

sind folgende: Ist die quecksilberhaltige Substanz unlöslich, so übergiefst man sie in einem Kolben mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure, und setzt dann eine concentrirte Auflösung von Zinnchlorür hinzu, die man vorher mit so viel Chlorwasserstoffsäure versetzt hat, dafs sie dadurch vollkommen klar geworden ist; ist dies nicht der Fall, so mufs sie filtrirt worden sein. Hierauf wird das Ganze gekocht, doch darf das Kochen nur sehr wenige Minuten fortgesetzt werden, weil beim längeren Kochen sich Quecksilberdämpfe mit den Wasserdämpfen verflüchtigen könnten. Man verkorkt nun den Kolben und läfst Alles erkalten. Das Quecksilber ist jetzt vollständig reducirt; im Anfange setzt es sich als ein schwarzer Niederschlag ab, der aus fein zertheilten Quecksilberkügelchen besteht; bei längerem Kochen vereinigen diese sich zu grofsen Kugeln.

Nach dem vollständigen Erkalten giefst man die klare Flüssigkeit von den Quecksilberkugeln ab; darauf wäscht man diese, ohne zu filtriren, so lange mit Wasser, das mit etwas Chlorwasserstoffsäure sauer gemacht worden ist, bis sie von allen fremden aufgelösten Substanzen befreit sind. Nun schüttet man das mit Wasser benetzte Quecksilber in einen tarirten Platin- oder Porcellantiegel, und nimmt den gröfsten Theil des über dem Quecksilber stehenden Wassers durch Einsaugen in Löschpapier fort. Wenn dies geschehen ist, wird das Quecksilber völlig getrocknet und gewogen; das Trocknen darf nur an der Luft bewirkt werden, und nicht an einem erwärmten Orte, wenn die Hitze desselben auch nur gering ist.

Will sich der schwarze Niederschlag der Quecksilberkügelchen nicht zu gröfsern Kugeln vereinigen, so giefst man die Flüssigkeit von ihm ab, und kocht ihn wenige Minuten mit Chlorwasserstoffsäure, wodurch sogleich gröfsere Kugeln gebildet werden. Sehr oft ereignet es sich, dafs Schichten von Quecksilberkügelchen auf der Oberfläche der Flüssigkeit schwimmen; man mufs diese dann

aufgelöst, doch wenn man das Ganze zu lange hat stehen lassen, so ist dies schwer möglich.

Die Bestimmung des Quecksilbers auf diese Weise wird unsicher, wenn in der Flüssigkeit Salpetersäure enthalten ist. Es ist dann nöthig, dafs man die Auflösung nach und nach mit Chlorwasserstoffsäure versetzt und durch Erhitzen concentrirt. Die Salpetersäure wird dadurch zerstört, während Chlor der Chlorwasserstoffsäure frei wird und sich verflüchtigt. So lange daher bei einem neuen Zusatz von Chlorwasserstoffsäure zur erwärmten Auflösung sich ein Chlorgeruch zeigt, mufs das Hinzusetzen der Säure wiederholt werden. Hierauf giefst man eine Auflösung von Zinnchlorür zur Flüssigkeit, und verfährt dann so, wie es eben beschrieben worden ist.

Wenn eine zu untersuchende feste Quecksilberverbindung Salpetersäure enthält, ist es leicht, diese durch concentrirte Chlorwasserstoffsäure zu zerstören; befindet sich aber eine bedeutende Menge von Salpetersäure in einer Auflösung, in welcher Quecksilber quantitativ bestimmt werden soll, so erhält man, selbst bei grofser Vorsicht, die richtige Menge des Quecksilbers sehr schwer. Es ist in diesem Falle besser, aus der Auflösung vermittelst Schwefelwasserstoffgas das Quecksilber als Schwefelquecksilber zu fällen, und aus der Menge desselben die des Quecksilbers zu bestimmen, wie dies weiter unten gezeigt werden wird.

Will man phosphorichte Säure, oder die Säure, die durch's Zerfliefsen des Phosphors entsteht, zur Reduction des Quecksilbers anwenden, so verfährt man beinahe eben so, wie beim Gebrauche des Zinnchlorürs. Man erhält hiermit leichter grofse Quecksilberkugeln; auch kann man bei einer salpetersäurehaltigen Flüssigkeit die phosphorichte Säure gleich anwenden, wenn nur ein hinlängliches Uebermaafs derselben hinzugesetzt wird, denn von der phosphorichten Säure wird die Salpetersäure besser in der Hitze zerstört, als von der Chlorwasserstoffsäure.

Es ist bemerkenswerth, dafs man oft auf diese Weise dem Gewichte nach ein wenig Quecksilber mehr erhält, als man erhalten sollte.

Ist das Quecksilber in einer metallischen Verbindung mit nicht flüchtigen Metallen vereinigt, so kann man die Menge desselben oft genau dadurch finden, dafs man diese Legirung glüht, wodurch das Quecksilber verflüchtigt wird, während die feuerbeständigen Metalle zurückbleiben, deren Menge man dann bestimmt, und die des Quecksilbers durch den Verlust findet. Werden die zurückbleibenden Metalle beim Zutritt der Luft nicht oxydirt, so kann das Glühen in einem kleinen Porcellantiegel über der Spirituslampe mit doppeltem Luftzuge geschehen; werden sie indessen bei erhöhter Temperatur, beim Zutritt der Luft, verändert, so mufs das Glühen in einer kleinen Retorte geschehen, deren Hals nach Verflüchtigung des Quecksilbers zugeschmolzen wird, während die Retorte noch glüht.

Bestimmung des Quecksilberoxyduls. — Ist dasselbe in einer Auflösung enthalten, so kann es durch verdünnte Chlorwasserstoffsäure gefällt und als Quecksilberchlorür bestimmt werden. Es ist hierbei nothwendig, dafs die Auflösung sehr verdünnt und möglichst wenig freie Salpetersäure enthalten mufs, weil durch diese eine geringe Menge von Quecksilberchlorür in Chlorid verwandelt werden könnte, das aufgelöst bleibt.

Trennung der Quecksilberoxyde vom Silberoxyd. — Vom Silberoxyd trennt man das Quecksilberoxyd vollständig durch Chlorwasserstoffsäure, wodurch blofs das Silberoxyd gefällt wird. Aus der vom Chlorsilber abfiltrirten Flüssigkeit fällt man das Quecksilber nach einer der Methoden, die im Vorhergehenden angegeben sind.

Hat man eine Verbindung von Quecksilberoxydul und Silberoxyd zu untersuchen, so mufs das Oxydul in Oxyd verwandelt werden. Dies geschieht in den meisten

sten

en Fällen dadurch, dafs man die trockene Substanz der die Auflösung derselben mit Salpetersäure heifs digerirt.

In metallischen, oder auch in manchen oxydirten Verbindungen kann durch Erhitzen das Quecksilber verflüchtigt werden, wobei das Silber rein zurückbleibt.

Trennung der Quecksilberoxyde vom Kupferoxyd. — Vom Kupferoxyd werden die Quecksilberoxyde am besten, nach v. Bonsdorff, auf folgende Weise getrennt: Man setzt zu der Auflösung der Oxyde (ist Quecksilberoxydul vorhanden, so wird dasselbe durch Salpetersäure in Oxyd verwandelt) Chlorwasserstoffsäure, sättigt die Auflösung mit Kali, und fällt das Quecksilber als Chlorür auf die Weise, wie es oben, S. 173., angegeben ist. Aus der vom Quecksilberchlorür getrennten Flüssigkeit fällt man das Kupferoxyd durch Kalilösung.

Sind die Oxyde im trocknen Zustande vorhanden, und nicht noch mit andern Substanzen verbunden, so kann die Menge des Kupferoxyds in der Mengung sehr leicht gefunden werden, wenn man eine gewogene Quantität derselben in einem Platintiegel glüht, wobei das Kupferoxyd zurückbleibt, das Quecksilberoxyd sich als Quecksilber und Sauerstoff verflüchtigt, und seiner Menge nach aus dem Verluste bestimmt werden kann.

Trennung des Quecksilberoxyds vom Bleioxyd. — Hat man eine trockene Verbindung von Quecksilberoxyd und irgend einem Oxyde des Bleies zu untersuchen, so kann dies auf folgende Weise geschehen: Man übergiefst die Verbindung mit Chlorwasserstoffsäure und erwärmt sie damit, wodurch Chlorblei und Quecksilberchlorid gebildet werden. Es entwickelt sich hierbei freies Chlor, wenn ein Superoxyd des Bleies und nicht gewöhnliches Bleioxyd in der Verbindung enthalten war. Man setzt darauf starken Alkohol hinzu, der das Quecksilberchlorid auflöst, das Chlorblei hingegen ungelöst zurückläfst. Dieses wird auf einem gewogenen Filtrum filtrirt,

Schwefelmetalle zurückbleiben
diesen Fällen das Quecksilber
felquecksilber nicht unmittelb
dies geschehen, so mufs das
Retorte geschehen, doch auch
stimmung des Quecksilbers se

Besser verfährt man in d
Schwefelmetalle durch Chlorga
Chlorschwefel verwandelt, un
vom nicht flüchtigen Chlormeta

Um diesen Versuch anzus
tenen Schwefelmetalle auf eine
trirt und schnell ausgesüfst, dar
Wärme getrocknet und gewo
die Schwefelmetalle zuerst nicl
mit dem Filtrum über Schwefe
leeren Raume, zu trocknen; ha
vollkommen getrocknet, so erw
um sie wägen zu können. Hi
Oxydirung einer geringen Meng
nicht zu vermeiden ist, wenn
talle beim Zutritt der Luft get

Von den getrockneten Sch

Beim Fällen des Queck
Vorsicht beobachten, die Flüs
Salpetersäure enthält, mit seh
nen, weil sonst eine geringe
rür in Quecksilberchlorid un
Man mufs ferner das erhalten
sogleich, sondern erst nach ei
lich aber mufs man die Anwe
den, weil dann schon Chlorwa
silberchlorür in Quecksilberchl
dem sich dabei regulinisches

Ist die Substanz, welch
Quecksilberoxyd enthält, unlö
delt man sie in der Kälte mit
serstoffsäure, wodurch in den
silberoxydul als Quecksilberchl
während das Oxyd als Quecks
aus welcher Auflösung man das
hält hingegen die im Wasser
tersäure, so ist es gut, diesel
Salpetersäure aufzulösen, und d
wasserstoffsäure zu setzen. W
auch im verdünnten Zustande,
tersäurehaltigen Substanz setz

m der Flüssigkeit aufgelöst wird, während ein Theil
es Schwefels in Schwefelsäure verwandelt wird, ein an-
erer Theil desselben aber ungelöst bleibt, und sich erst
ann gänzlich auflösen würde, wenn man noch längere
eit das Chlorgas durch die Flüssigkeit strömen liefse.
lan hört indessen mit der Chlorentwickelung auf, wenn
er ungelöste Schwefel eine gelbe Farbe erhalten hat;
an nimmt das Gasleitungsrohr aus der Flasche, spült es
orgfältig mit Wasser ab, und setzt das Gefäfs einer sehr
linden Digestionswärme aus, wodurch das freie Chlor
erschwindet. Nach dem Erkalten filtrirt man die Flüs-
igkeit vom Schwefel ab, süfst diesen aus, und bestimmt
us der filtrirten Auflösung das Quecksilber entweder
urch Reduction vermittelst phosphorichter Säure oder
innchlorür, oder besser noch durch ameisensaures Al-
ali.

Man kann diese Methode auch anwenden, wenn in
iner quecksilberhaltigen Flüssigkeit sehr viel Salpeter-
äure enthalten ist, wodurch, wie schon oben angeführt
orden, die unmittelbare Bestimmung durch Zinnchlorür
ngenau wird.

Auch aus neutralen oder alkalischen Flüssigkeiten
ann man das Quecksilber vollständig, aber nur in der
älte, durch Schwefelwasserstoff-Ammoniak fällen, ohne
afs durch ein Uebermaafs des Fällungsmittels in der Kälte
chwefelquecksilber aufgelöst wird. Es ist indessen gut,
as auf diese Weise erhaltene Schwefelquecksilber durch
hlor in Quecksilberchlorid, und dies durch ameisensau-
s Alkali in Quecksilberchlorür zu verwandeln, um die
lenge des Quecksilbers zu bestimmen; aus dem Ge-
ichte des Schwefelquecksilbers den Gehalt an Queck-
lber zu berechnen, giebt in diesem Falle ein weniger
naues Resultat.

Das Quecksilber kann von allen nicht flüchtigen Oxy-
en leicht geschieden werden, wenn, wie schon oben an-
eführt worden, die Mengung derselben erhitzt wird, wo-

durch das Quecksilberoxyd als Quecksilber und Sauerstoffgas entweicht. — Sind die Oxyde als Salze im aufgelösten Zustande in Flüssigkeiten enthalten, so könnte man sie durch Schwefelwasserstoff-Ammoniak als Schwefelmetalle fällen, und diese im getrockneten Zustande ebenfalls in einem kleinen Porcellantiegel erhitzen, wodurch Schwefelquecksilber entweichen, und die andern Schwefelmetalle zurückbleiben würden. Man würde in diesen Fällen das Quecksilber des Oxyds und das Schwefelquecksilber nicht unmittelbar erhalten können. Soll dies geschehen, so mufs das Erhitzen in einer kleinen Retorte geschehen, doch auch dann ist die genaue Bestimmung des Quecksilbers sehr schwer.

Besser verfährt man in diesem Falle, wenn man die Schwefelmetalle durch Chlorgas in Chlormetalle und in Chlorschwefel verwandelt, und das Quecksilberchlorid vom nicht flüchtigen Chlormetall abtreibt.

Um diesen Versuch anzustellen, werden die erhaltenen Schwefelmetalle auf einem gewogenen Filtrum filtrirt und schnell ausgesüfst, darauf vorsichtig bei gelinder Wärme getrocknet und gewogen. Noch besser ist es, die Schwefelmetalle zuerst nicht zu erwärmen, sondern mit dem Filtrum über Schwefelsäure, am besten im luftleeren Raume, zu trocknen; hat man sie auf diese Weise vollkommen getrocknet, so erwärmt man sie sehr gelinde, um sie wägen zu können. Hierdurch verhindert man die Oxydirung einer geringen Menge der Schwefelmetalle, die nicht zu vermeiden ist, wenn die feuchten Schwefelmetalle beim Zutritt der Luft getrocknet werden.

Von den getrockneten Schwefelmetallen bringt man eine hinreichende Menge in eine kleine Glaskugel, an welche zu beiden Seiten Glasröhren angelöthet sind, die mit der Fahne einer Feder sorgfältig gereinigt werden. Die Glaskugel ist leer gewogen worden; man wägt sie mit den Schwefelmetallen noch einmal, und erfährt dadurch die Menge, welche zum Versuche angewandt wird.

Quecksilberoxyduls. Aus der vom Quecksilberchlorür abfiltrirten Flüssigkeit fällt man das in derselben vorhandene Quecksilberoxyd nach einer der Methoden, die im Vorhergehenden angegeben sind, und berechnet aus dem erhaltenen Quecksilber die Menge des in der Auflösung enthaltenen Quecksilberoxyds.

Beim Fällen des Quecksilberchlorürs mufs man die Vorsicht beobachten, die Flüssigkeit, vorzüglich wenn sie Salpetersäure enthält, mit sehr vielem Wasser zu verdünnen, weil sonst eine geringe Menge von Quecksilberchlorür in Quecksilberchlorid umgewandelt werden könnte. Man mufs ferner das erhaltene Quecksilberchlorür nicht sogleich, sondern erst nach einer Weile filtriren; vorzüglich aber mufs man die Anwendung der Wärme vermeiden, weil dann schon Chlorwasserstoffsäure allein Quecksilberchlorür in Quecksilberchlorid umwandeln kann, indem sich dabei reguliuisches Quecksilber abscheidet.

Ist die Substanz, welche Quecksilberoxydul und Quecksilberoxyd enthält, unlöslich im Wasser, so behandelt man sie in der Kälte mit sehr verdünnter Chlorwasserstoffsäure, wodurch in den meisten Fällen das Quecksilberoxydul als Quecksilberchlorür ungelöst zurückbleibt, während das Oxyd als Quecksilberchlorid aufgelöst wird, aus welcher Auflösung man das Quecksilber reducirt. Enthält hingegen die im Wasser unlösliche Substanz Salpetersäure, so ist es gut, dieselbe erst in sehr verdünnter Salpetersäure aufzulösen, und dann zu der Auflösung Chlorwasserstoffsäure zu setzen. Würde man diese Säure, wenn auch im verdünnten Zustande, zu der unlöslichen salpetersäurehaltigen Substanz setzen, so könnte dadurch etwas Quecksilberoxydul als Quecksilberchlorid aufgelöst werden.

mit den andern Metallen aufgelöst wird, und in manchen Fällen wieder verhindert, dafs diese vollständig dadurch aufgelöst werden.

Um das Rhodium leicht aufzulösen, bedient man sich, nach Berzelius (Poggendorff's Annalen, Bd. XIII. S. 452.), des zweifach schwefelsauren Kali's, mit welchem man es zusammenschmilzt. Das Rhodium wird darin beim Glühen unter Entwickelung von schweflichter Säure gelöst, aber die Lösung geschieht langsam, und erfordert, dafs der Platintiegel, während des Schmelzens, mit einem gut schliefsenden Deckel bedeckt werde, damit der Ueberschufs von Säure nicht leicht fortrauche. Sobald bei Abnahme des Deckels die Salzmasse an der Oberfläche gesteht und krystallisirt, wird der Tiegel vom Feuer genommen und abgekühlt; dann zieht man das Salz mit kochendem Wasser aus, und behandelt das Ungelöste mit einer neuen Menge von zweifach schwefelsaurem Kali. Das geschmolzene Salz ist, wenn es wenig Rhodium enthält, roth und durchsichtig; wenn es aber damit fast gesättigt ist, sieht es dunkel und schwarz aus. Nach dem Erkalten ist es dunkel oder hellgelb gefärbt, je nachdem der Metallgehalt desselben mehr oder weniger bedeutend ist. Von kaltem Wasser wird es langsam, hingegen von heifsem leicht aufgelöst; die Lösung ist gelb.

So lange noch das Salz Farbe annimmt, mufs die Umschmelzung wiederholt werden. Um nicht bei Analysen zu grofse Mengen von zweifach schwefelsaurem Kali gebrauchen zu müssen, kann man, wenn dasselbe den gröfsten Theil seiner freien Säure verloren zu haben scheint, abgewogene Mengen von destillirter Schwefelsäure hinzusetzen, das Ganze dann vorsichtig so lange erhitzen, bis das Wasser der Säure verjagt ist, und dann die Schmelzung fortsetzen. Das Ungelöste mufs so oft umgeschmolzen werden, bis man sich durch die Farblosigkeit des Flusses überzeugt hat, dafs das Salz kein Rhodium mehr aufnimmt. — Hierdurch kann man das

den sind, Niederschläge, die einige Aehnlichkeit mit dem Niederschlage des Cyanpalladiums haben, und die man für dasselbe halten kann.

Trennung des Palladiums vom Eisen und andern Metallen. — Das Palladium läfst sich aus seinen sauren Auflösungen durch Schwefelwasserstoffgas fällen, wodurch man es vom Eisen und andern Metallen, welche aus sauren Auflösungen nicht durch Schwefelwasserstoffgas gefällt werden, leicht trennen kann. Das gebildete Schwefelpalladium wird durch Rösten in basisch schwefelsaures Palladiumoxyd umgeändert, und dann in Chlorwasserstoffsäure aufgelöst; man neutralisirt diese Lösung mit kohlensaurem Natron, und fällt aus ihr durch Quecksilbercyanid das Palladium als Cyanpalladium, das geglüht wird.

Trennung des Palladiums vom Kupfer. — Theils durch Schwefelwasserstoffgas, vorzüglich aber durch Quecksilbercyanid, kann man das Palladium aus Auflösungen von fast allen Metallen, die mit demselben verbunden sein können, trennen, ausgenommen vom Kupfer. Mit diesem kommt es zusammen im rohen Platin vor, und kann davon, nach Berzelius (Poggendorff's Annalen, Bd. XIII. S. 561.), auf folgende Weise getrennt werden: Man fällt beide Metalle durch Schwefelwasserstoffgas aus der sauren Auflösung als Schwefelmetalle, und röstet diese noch feucht mit dem Filtrum, so lange sich noch schweflichte Säure entwickelt. Hierdurch verwandeln sie sich in basisch schwefelsaure Oxyde, die man in Chlorwasserstoffsäure auflöst. Die Lösung wird mit Chlorkalium und Salpetersäure versetzt, und darauf bis zur Trockniſs verdunstet; man erhält dadurch eine dunkle Salzmasse, welche Chlorkalium, Kaliumkupferchlorid und Kaliumpalladiumchlorid enthält. Die beiden ersten dieser Salze werden durch Alkohol von 0,833 spec. Gewicht ausgezogen, und das Palladiumsalz, welches darin unlöslich ist, bleibt zurück; es wird auf ein gewogenes Filtrum

trum gebracht und mit Alkohol gewaschen. Darauf trocknet man es und wägt es; es enthält 28,84 Procent Palladium. Man kann die Salzmasse auch in siedend heifsem Wasser auflösen, mit Quecksilbercyanid fällen, und auf diese Weise den Palladiumgehalt bestimmen; allein diese Methode ist umständlicher. Sie verdient indessen den Vorzug, wenn man zu viel Chlorkalium durch den Alkohol auszuziehen hat.

Die weingeistige Lösung des Kupfersalzes enthält eine Spur von Palladium, welche indessen ganz vernachlässigt werden kann. Die Lösung wird zur Verjagung des Alkohols verdunstet, und die Salzmasse in Wasser aufgelöst; darauf fällt man durch Kaliauflösung das Kupferoxyd und bestimmt die Menge desselben.

Nach Döbereiner (Annal. der Pharmacie, B. XIV. S. 16.) kann man Kupfer vom Palladium auch auf die Weise trennen, dafs man zu der gehörig verdünnten salpetersauren Auflösung beider Metalle die Auflösung von einem ameisensauren Alkali setzt, und das Ganze so lange erwärmt, bis keine Kohlensäure mehr gebildet und entwickelt wird. Das Palladiumoxydul wird reducirt und als ein graues Pulver, oder oft auch in spiegelglänzenden Blättchen abgeschieden, während das Kupferoxyd aufgelöst bleibt.

Trennung des Palladiums vom Silber. — Sind beide Metalle in einer salpetersauren Auflösung enthalten, so kann, vermittelst Chlorwasserstoffsäure, das Silberoxyd als Chlorsilber gefällt werden.

Trennung des Palladiums von den alkalischen Metallen. — Ist Palladium als Chlorür mit alkalischen Chlormetallen verbunden, und soll es von denselben quantitativ geschieden werden, so geschieht dies auf dieselbe Weise, wie Rhodiumchlorid von alkalischen Chlormetallen getrennt wird (S. 190.). Das reducirte Palladium kann indessen an der Luft, und braucht nicht in Wasserstoffgas geglüht zu werden.

## XXVIII. Iridium.

Bestimmung des Iridiums. — Das Iridium kann man auf folgende Weise aus seinen Auflösungen fällen, und zugleich von fast allen andern Metalloxyden, von denen im Vorhergehenden geredet worden ist, trennen: Man concentrirt die Auflösung desselben, versetzt sie mit einer concentrirten Lösung von Chlorkalium oder Chlorwasserstoff-Ammoniak, und fügt dann sehr starken Alkohol hinzu, so dafs die Flüssigkeit ungefähr auf einen Alkoholgehalt von 60 Procent ihres Volumens kommt. Es werden hierdurch in Alkohol unlösliche Doppelsalze von Iridiumchlorid mit Chlorkalium oder Chlorwasserstoff-Ammoniak gefällt und vollständig niedergeschlagen, wenn die Flüssigkeit einen kleinen Ueberschufs von Chlorkalium oder Chlorwasserstoff-Ammoniak enthält. Man wäscht den Niederschlag mit Weingeist aus. Will man in dem gebildeten Doppelsalze das Iridium bestimmen, und ist dies durch Chlorkalium gefällt worden, so behandelt man es mit Wasserstoffgas auf dieselbe Weise, wie es beim Kaliumrhodiumchlorid geschieht (S. 190.). Ist das Doppelsalz durch Chlorwasserstoff-Ammoniak gefällt, so bleibt dabei gleich metallisches Iridium zurück, dessen Menge man bestimmt; es entweichen Chlorwasserstoff-Ammoniak und Chlorwasserstoffgas.

Andere Methoden, das Iridium abzuscheiden, werden bei der Trennung desselben vom Osmium und Platin im Folgenden umständlich erwähnt werden.

Trennung des Iridiums von andern Metallen. — Das Iridium kann aus seinen Auflösungen, wenn diese sauer gemacht worden sind, vollkommen durch Schwefelwasserstoffgas gefällt werden. Es bilden sich hierbei Schwefelungsstufen des Iridiums, die den Oxydationsgraden desselben in der Auflösung entsprechen. Sie sind dunkelbraun oder fast schwarz, und gleichen völlig de-

ration die ganze Menge des Osmiums in dem Destillate der Vorlage enthalten.

Man kann die Menge desselben auf verschiedene Weise bestimmen. Ist die Menge des Osmiums in der Flüssigkeit nur sehr gering, so ist es, nach Berzelius (Poggendorff's Annalen, Bd. XIII. S. 555.), am besten, das Destillat mit Wasser zu verdünnen, und es mit Ammoniak oder einem andern Alkali so zu sättigen, daſs die Säure noch etwas vorwaltet. Man gieſst die Flüssigkeit in eine Flasche, welche zugepfropft werden kann und von der Flüssigkeit beinahe gefüllt wird; dann leitet man einen Strom von Schwefelwasserstoffgas so lange hindurch, bis dieses im Uebermaaſse vorhanden ist. Hierauf verstopft man die Flasche und läſst sie ruhig stehen, bis das Schwefelosmium sich gesetzt hat, wozu oft einige Tage erforderlich sind. Das Klare wird abgegossen oder mit einem Heber abgenommen, das Schwefelosmium auf ein gewogenes Filtrum gebracht, gewaschen, getrocknet und gewogen. Es enthält weniger Osmium, als es eigentlich enthalten sollte, weil es Feuchtigkeit enthält und sich beim Trocknen etwas oxydirt. Die Menge des Osmiums beträgt ungefähr 50 bis 52 Procent.

Ist aber die Menge des Osmiums in einer Flüssigkeit bedeutend, so fällt man es, nach Berzelius, am besten durch Quecksilber, nachdem man zur Auflösung so viel Chlorwasserstoffsäure gesetzt hat, daſs sich das Quecksilber mit dem Chlor verbinden kann. Es fällt dann ein Niederschlag, der aus Quecksilberchlorür, aus einem pulverförmigen Amalgam von Osmium und Quecksilber, und aus eingemengtem Quecksilber, welches sehr wenig Osmium enthält, besteht. Man erhitzt dies in einer Glaskugel, an welcher zu beiden Seiten Glasröhren angelöthet sind, und läſst Wasserstoffgas darüber streichen. Die Dämpfe des regulinischen Quecksilbers und des Quecksilberchlorürs folgen dem Wasserstoffgase, während das Osmium als ein poröses, schwarzes Pulver zurückbleibt,

Festigkeit besitzen. Diese können nicht in einem steinernen Mörser zerstofsen werden, weil sich hierin nicht stark genug stampfen läfst. Am besten geschieht dies in einem Mörser von Stahl, oder in einem Ringe auf einer Stahlplatte. Die Härte der Körner ist so grofs, dafs, wenn die Schläge stark genug sind, sie sich in den Stahl eindrücken und darin sitzen bleiben. Man zerstöfst sie erst so viel wie möglich, und reibt sie dann so fein, dafs sich das Pulver wie Graphit auf der Hand ausstreichen läfst. Wenn sie einmal zerstofsen sind, geht das Zerreiben zu einem feineren Pulver ziemlich leicht vor sich. Man darf am Zerreiben nichts sparen, weil das feine Pulver bald zerlegt, das gröbere dagegen nur schwach angegriffen wird.

Das so erhaltene Pulver kocht man mit Chlorwasserstoffsäure, welche das abgeriebene Eisen unter Brausen auflöst; man giefst die Eisenlösung von dem Pulver ab und wäscht dieses gut aus; darauf mengt man es mit eben so viel oder nicht ganz so viel salpetersaurem Kali, welches erst kurz zuvor geschmolzen und daher wasserfrei ist. Das Gemenge bringt man in eine kleine Porcellanretorte, die man mit einer tubulirten Vorlage versehen hat, aus welcher eine Ableitungsröhre in eine Flasche mit verdünntem Ammoniak geht. Man erhitzt die Retorte im Anfange sehr gelinde, und sieht darauf, dafs die Gasentwickelung nicht so heftig vor sich gehe, weil sonst die Masse in der Retorte leicht übersteigt. Gegen das Ende verstärkt man die Hitze bis zur vollen Weifsgluth. Wenn kein Gas mehr entwickelt wird, läfst man die Retorte erkalten.

Den Inhalt in der Retorte behandelt man mit kaltem Wasser, und thut die Auflösung in eine Flasche mit eingeriebenem Stöpsel; hierin vermischt man sie mit vieler Chlorwasserstoffsäure und vieler Salpetersäure, so dafs sie stark sauer wird. Sie riecht dann sehr stark nach Osmium. Das Klare davon wird in eine Retorte gethan und

Male hinter einander reduciren und oxydiren, um es völlig vom Osmium zu befreien, was dennoch sehr schwer und langsam geschieht. Erhitzt man das Iridium zu stark, bis zur Weifsgluth, so vereinigen sich beide Metalle wiederum innig und schrumpfen zusammen; das Osmium verbrennt dann nicht mehr.

Dafs Gewicht des Iridiums wird nach der Reduction mit Wasserstoffgas bestimmt. Das Osmium scheidet man aus allen erhaltenen Auflösungen, die man zusammengiefst, auf die Weise, wie es oben angeführt worden ist. Die kleine Menge dieses Metalles, dessen Oxyd durch's Glühen des Iridiums verflüchtigt worden ist, findet man aus dem Gewichtsunterschiede, wenn man das etwas osmiumhaltige Iridiumoxyd nach der ersten Reduction mit Wasserstoffgas wägt, und das Gewicht desselben nach dem letzten Glühen und letzten Reduciren mit Wasserstoffgas wieder bestimmt.

In den Rückständen, die bei der Auflösung der Platinerze in Königswasser zurückbleiben, findet man, aufser den krystallinischen, glänzenden, silberweifsen Schuppen von Osmium-Iridium, welche in einigen Platinerzen vom Ural enthalten sind, nach Berzelius, noch eine Menge von abgerundeten Körnern mit unebener Oberfläche, welche minder reich an Osmium sind, als das krystallinische Osmium-Iridium. Bei der Analyse dieser Körner findet man, aufser dem Osmium und Iridium, noch mehrere Bestandtheile, welche zwar nur eingemengt und unwesentlich, doch aber auf eine solche Weise damit gemengt sind, dafs sie nicht mechanisch abgeschieden werden können. Diese Bestandtheile sind Titansäure, Kieselsäure, Chromsäure, Chromoxyd, Zirconerde und Eisenoxyd; es rührt ihre Gegenwart offenbar von Chromeisen, von Titaneisen und von Hyacinthen her, welche durch's Auge nicht von den Körnern des Osmium-Iridiums geschieden werden können, und sich auch durch Schlämmen nicht davon trennen lassen.

Um diese Körner zu untersuchen, schlägt Berzelius eine andere, als die so eben beschriebene, Methode vor. Die mit salpetersaurem Kali geschmolzene Masse wird mit Wasser gemengt, so dafs alles Salzartige sich darin auflöst. Die Mengung giefst man in eine tubulirte Retorte, worin sie sich klären mufs. Das Aufgelöste wird abgegossen. Man behandelt den Rückstand mit einer neuen Menge Wasser, und giefst dies, wenn es klar geworden ist, ebenfalls ab. Die abgegossenen Flüssigkeiten enthalten Kalisalze von Salpetersäure, von Chromsäure, von Kieselsäure, vom zweiten Oxyde des Iridiums und von einer geringen Menge des höchsten Osmiumoxydes. Durch eine Destillation in einer Retorte mit Chlorwasserstoffsäure erhält man alles Osmium daraus vollständig. Wie aus der Auflösung die übrigen Stoffe quantitativ bestimmt werden, kann erst in der Folge, wenn von ihnen die Rede sein wird, angegeben werden.

Was in der tubulirten Retorte ungelöst zurückgeblieben ist, vermischt man mit Chlorwasserstoffsäure, so dafs noch alles Auflösliche von der Säure ausgezogen wird. Diese destillirt man darauf im Wasserbade, und fährt damit so lange fort, als eine durch den Tubulus der Retorte herausgenommene Probe noch den geringsten Osmiumgeruch hat. Das Destillat ist eine Auflösung vom höchsten Oxyde des Osmiums in Wasser, das etwas Chlor enthält. Der Rückstand in der Retorte, mit einer geringen Menge Wasser behandelt, giebt eine mehr oder weniger dunkelgrüne Flüssigkeit, deren grüne Farbe vom Chromchlorür herrührt. Wenn man nun ferner das Ungelöste mit Spiritus wäscht, so kann man alles Chromchlorür ausziehen, und man behält auf dem Filtrum das Doppelsalz von Chlorkalium und Chloriridium. Die grüne Flüssigkeit, so wie die spirituöse, trüben sich beide, wenn sie nach Verdünnung mit Wasser erhitzt werden; es fällt ein weifses Pulver nieder, das wie Titansäure aussieht, aber zugleich auch Kieselsäure und Zirconerde enthält.

Leichter und genauer kann die Untersuchung des Osmium-Irids angestellt werden, wenn man das Osmium nicht unmittelbar, sondern aus dem Verlust bestimmt.

Man kann dann, nach Berzelius (*Vetenskaps-Acad. Handlingar*, 1833. S. 315.), auf folgende Weise verfahren. Das auf die oben erwähnte Art höchst fein zertheilte Osmium-Irid wird in einem Goldtiegel (in Ermangelung desselben kann ein Silbertiegel dienen) mit Kalihydrat geschmolzen. Dies wird erst nach und nach zum Metallpulver gesetzt; im Anfange wendet man so wenig an, dafs das Pulver nur damit getränkt, aber nicht bedeckt wird, wodurch, wenn man den Zutritt der atmosphärischen Luft sehr begünstigt, die Oxydation sehr beschleunigt wird. Man kann auch etwas chlorsaures Kali hinzusetzen, aber das Brausen, das durch die Entwickelung des Sauerstoffgases entsteht, macht dasselbe bei einer genauen Analyse nicht anwendbar, obgleich es bedeutend die Auflösung des Metallpulvers beschleunigt. — Die Hitze darf kaum bis zum anfangenden Glühen gehen, und man fährt, wenn ungefähr 1 Gramme des Metallpulvers angewendet wird, 1½ Stunden damit fort, während die Masse manchmal mit einem kleinen goldenen Stab umgerührt wird.

Dessen ungeachtet findet man gewöhnlich, dafs nicht die ganze Menge des Metallpulvers oxydirt worden ist, wenn die geschmolzene Masse in Wasser aufgelöst wird. Man kocht daher das Ungelöste mit Chlorwasserstoffsäure aus, und schlämmt vorsichtig das blaue ungelöste Iridiumoxyd vom nicht angegriffenen Metallpulver ab. Man bestimmt das Gewicht desselben, und zieht es von der angewandten Menge ab. Die alkalische Flüssigkeit wird mit Chlorwasserstoffsäure übersättigt, wobei sich Osmiumsäure entwickelt; man setzt etwas Salpetersäure hinzu, und verdunstet das Ganze in einem offenen Gefäfse bis zur Trocknifs. Die Salzmasse wird wiederum in Wasser aufgelöst, mit kohlensaurem Natron so lange versetzt,

bis die Auflösung schwach alkalisch ist, wodurch im Anfange keine scheinbare Fällung entsteht, bis zur Trocknifs abgedampft, und die trockene Masse bis zum Glühen erhitzt. Die Salzmasse wird mit Wasser behandelt. Riecht die Lösung beim Erwärmen etwas nach Osmiumsäure, so wird sie so lange digerirt, bis dafs der Geruch verschwunden ist. Sie wird darauf filtrirt, und es bleibt auf dem Filtrum ein schön schwarzblaues Iridiumoxyd, das mit einer schwachen Auflösung von Chlorwasserstoff-Ammoniak gewaschen werden mufs, da es mit reinem Wasser behandelt durch's Filtrum geht. Zuletzt wird der Salmiak mit etwas Spiritus weggenommen. Das Iridiumoxyd, mit Königswasser behandelt, mufs in demselben unauflöslich sein; bei Gegenwart von Platin würde sich dies darin auflösen, in welchem Falle sie, mit Chlorkalium versetzt, abgedampft werden mufs. In der Auflösung ist gewöhnlich Eisenoxyd, das durch Ammoniak gefällt wird und von einem Palladiumgehalt durch Quecksilbercyanid getrennt werden kann.

Das Iridiumoxyd wird mit Wasserstoffgas reducirt, gewogen und darauf einige Male mit zweifach schwefelsaurem Kali geschmolzen, um Rhodium und Palladium, die darin enthalten sein können, zu trennen. Man behandelt darauf das Iridiumoxyd wiederum mit Wasserstoffgas, und durch den Gewichtsverlust, der sich gegen die frühere Wägung des Iridiums ergiebt, erfährt man die Menge der andern Metalle. — Das aufgelöste Rhodiumoxyd wird auf die Weise gefällt, wie es S. 187. gezeigt worden ist. Es wird nach dem Auswaschen, Glühen und Wägen mit Königswasser behandelt, das etwas Palladium auflösen könnte, welches mit Quecksilbercyanidauflösung gefällt werden kann.

Die Menge des Osmiums in der Verbindung wird nach dieser Methode durch den Verlust gefunden.

Um das so sehr schwer zersetzbare Iridium-Osmid in den Platinrückständen zu zerlegen, und um diese zu

dies durch Quecksilber, oder durch salpetersaure Quecksilberoxydulauflösung; das gefällte Platin ist quecksilberhaltig; es wird ausgewaschen und getrocknet, darauf stark geglüht und gewogen. Am besten aber geschieht es aus seinen Auflösungen durch ameisensaures Alkali, wie beim Palladium (S. 193.). — Die beste Methode, das Platin aus seinen Auflösungen quantitativ zu bestimmen, ist folgende: Man concentrirt die saure Auflösung des Platins, versetzt sie darauf mit einer recht concentrirten Auflösung von Chlorwasserstoff-Ammoniak, und fügt so viel starken Alkohol hinzu, dafs das gebildete Doppelsalz von Platinchlorid und Chlorwasserstoff-Ammoniak sich vollkommen niederschlägt. Dieses süfst man mit Spiritus aus, zu welchem man etwas von einer Auflösung von Chlorwasserstoff-Ammoniak hinzugefügt hat. Aus dem Gewichte des Niederschlags kann nicht leicht die Quantität des Platins bestimmt werden, da es mit überschüssigem Chlorwasserstoff-Ammoniak gemengt sein kann. Man glüht es daher, wodurch metallisches Platin in einem porösen Zustande zurückbleibt, dessen Gewicht bestimmt wird.

Beim Glühen des Doppelsalzes mufs man indessen bei quantitativen Analysen sehr vorsichtig sein, weil mit den entweichenden Dämpfen leicht etwas fein zertheiltes Platin mechanisch mit fortgerissen werden kann. Man vermeidet diesen Verlust am besten auf die Weise, dafs man das Doppelsalz vor dem Glühen nicht, wie dies bei andern zu glühenden Niederschlägen geschieht, aus dem Filtrum in den Platintiegel schüttet, sondern in dasselbe eingewickelt im Tiegel mit aufgelegtem Deckel lange Zeit mäfsig erhitzt, wodurch zuerst das Filtrum verkohlt, und bei etwas stärkerer Hitze Chlor und Chlorwasserstoff-Ammoniak entweicht, ohne die geringste Menge vom unzersetzten Doppelsalze oder vom reducirten Platin mechanisch mit sich fortzureifsen. Darauf wird bei halb geöffnetem Deckel die Kohle des Filtrums auf die gewöhnliche Weise bei stärkerer Hitze verbrannt. Dies ist

st zwar etwas schwerer als bei gewöhnlichen Glühungen von Niederschlägen, aber man vermeidet auf diese Art ganz einen Verlust von Platin.

Die Reduction des Salzes kann auch vermittelst Wasserstoffgas in einem Apparate geschehen, wie er zur Reduction des Rhodiumchlorids (S. 190.) angewandt wird. Es entweicht dann Chlorwasserstoff-Ammoniak und Chlorwasserstoffgas, und es bleibt das metallische Platin zurück.

Vollständiger noch, als durch Chlorwasserstoff-Ammoniak, kann das Platin durch Chlorkalium gefällt werden. Zu der concentrirten Platinauflösung in Königswasser setzt man so viel starken Alkohol, dafs der Alkoholgehalt der Flüssigkeit ungefähr 60 Procent vom Volum beträgt. Man fügt darauf eine concentrirte wäfsrige Auflösung von Chlorkalium hinzu. Der Niederschlag wird mit Spiritus ausgesüfst, der ungefähr 60 Procent dem Volumen nach Alkoholgehalt enthält, und zu welchem man etwas von einer concentrirten wäfsrigen Auflösung von Chlorkalium hinzugefügt hat. Es läfst sich dieser Niederschlag, wenn er nur gering ist, auf dieselbe Weise, wie der durch Chlorwasserstoff-Ammoniak erzeugte, glühen; er wird dadurch in eine Mengung von regulinischem Platin und Chlorkalium verwandelt. Das Geglühte behandelt man mit Wasser und zieht das Chlorkalium aus, während das Platin zurückbleibt; dies wird geglüht und gewogen.

Ist dieser Niederschlag indessen bedeutend, beträgt er mehr als einige Decigramme, so ist es besser, die Reduction durch Wasserstoffgas in einem ähnlichen Apparate, wie der ist, welcher zur Reduction des Kaliumrhodiumchlorids gebraucht wird (S. 190.), vorzunehmen.

Trennung des Platins von mehreren andern Metallen. — Durch gehörige Behandlung mit Chlorwasserstoff-Ammoniak oder mit Chlorkalium kann das Platinoxyd, oder vielmehr Platinchlorid, von sehr vielen aufgelösten Metallen getrennt werden, namentlich von allen

denen, deren Chlorverbindungen im Spiritus löslich sin
wie z. B. vom Mangan, Eisen, Kobalt, Kupfer, Queck
silber u. s. w. Wenn nun auch etwas von einer ander
Metallverbindung gemeinschaftlich mit der Platinverbin
dung gefällt wird, so kann es von dem geglühten redu
cirten Platin sehr leicht durch Digeriren mit Salpetersäur
oder Chlorwasserstoffsäure getrennt werden; keine diese
Säuren greift einzeln das Platin an. Sollte daher auch
z. B. etwas Chlorblei mit der Platinverbindung nieder
gefallen sein, so kann man dasselbe schon theils durc
bloſses Wasser oder, wenn ein Theil desselben sich i
Bleioxyd verwandelt hat, durch Digeriren mit verdünnt
Chlorwasserstoffsäure vom reducirten Platin trennen.

Wenn man, um das Platin von diesen Metallen z
trennen, dasselbe durch Chlorkalium gefällt hat, so sü
man dasselbe auf die oben angeführte Methode so lan
aus, bis die abfiltrirte Flüssigkeit nicht mehr durch Schw
felwasserstoff-Ammoniak gefällt wird.

Durch Schwefelwasserstoffgas wird das Platin aus se
nen sauren Auflösungen als Schwefelplatin gefällt, das i
dessen an der Luft sich sehr leicht oxydirt. Man kön
es aber dadurch doch von den Metalloxyden scheide
die sich nicht durch Schwefelwasserstoffgas aus einer sa
ren Auflösung niederschlagen lassen.

Macht man eine Platinauflösung durch Natron ne
tral oder alkalisch, und setzt einen Ueberschuſs von Schw
felwasserstoff-Ammoniak hinzu, so löst sich das gebilde
Schwefelplatin im Ueberschusse des Fällungsmittels au
Hierdurch könnte es von den Metallen getrennt werde
deren Schwefelverbindungen im Ueberschusse des Schw
felwasserstoff-Ammoniaks unauflöslich sind. Doch ist e
in jedem Falle besser, das Platin als Doppelsalz von Pl
tinchlorid mit Chlorkalium oder Chlorwasserstoff-Amm
niak zu fällen, und es so von andern Oxyden in Aufl
sungen zu trennen.

Wenn übrigens Platin, verbunden mit andern M

tallen, von denen schon gehandelt worden ist, im regulinischen Zustande vorkommt, so wäre wohl die einfachste Trennungsart die, dafs man die Verbindung mit Salpetersäure behandelt, wodurch alle Metalle oxydirt und aufgelöst werden, während das Platin ungelöst zurückbleibt. Hierbei ist indessen zu bemerken, dafs das Platin sehr oft, wenn es mit andern Metallen verbunden ist, sich mit diesen gemeinschaftlich in Salpetersäure auflöst. Platin und Silber können z. B. durch Salpetersäure nicht getrennt werden, weil Platin sich in Verbindung mit Silber in derselben auflöst. — Indessen kann concentrirte Schwefelsäure die Trennung des Silbers vom Platin bewirken. Kocht man dieselbe mit den Metallen, so löst diese nur Silber als schwefelsaures Silberoxyd auf; das Platin bleibt ungelöst. — Die Trennung beider Metalle kann auch auf die Weise geschehen, dafs man sie mit Königswasser behandelt, und das Silber als Chlorsilber vom aufgelösten Platin zu scheiden sucht.

Trennung des Platins vom Osmium, Iridium, Palladium, Rhodium, Kupfer und Eisen. Analyse der in der Natur vorkommenden Platinerze. — Die Trennung des Platins von diesen Metallen, mit denen es im rohen Platinerze verbunden vorkommt, ist mit sehr grofsen Schwierigkeiten verbunden, die erst durch Berzelius gehoben worden sind. Die Methode, die derselbe (Poggendorff's Annal., Bd. XIII. S. 553.) vorschreibt, um das Platinerz zu analysiren, ist folgende:

Zuvörderst sondert man die Körner des rohen Platinerzes mechanisch von einander, welche sich durch ihr Ansehen von den übrigen unterscheiden; dann versucht man, ob der Magnet einige von ihnen ausziehe. Der Platinsand enthält, aufser den durch Osann (Poggendorff's Annal., Bd. X. S. 315.) darin entdeckten Flitterchen von gediegenem Eisen, oft metallische Verbindungen von Eisen und Platin, welche nicht nur vom Magnete angezogen werden, sondern sogar selbst Polarität besitzen.

sind, zu befreien und das
Dann wird die Menge des E
in der Probe gefunden ist,

Die Probe darf nicht ge
sie nicht zuvor gewogen ha
wöhnlich dabei mit einer Ha
an Gewicht zu. Es ist hinre
Sandkapelle zu trocknen.

Der Plan zu der eigen
nach der Menge und Natur
erzes richten müssen; allein
bekannte Platinerze, sowohl
aus Amerika, derselbe, da sie
nur in etwas veränderten Ver
Bestandtheile, nach ihrer relat
Platin, Eisen, Iridium, Kupfe
Osmium. Iridium und Osmiu
tinerzen in zwei verschiedene
wirklich legirt mit den übrige
geschmolzen in deren Masse a
mium-Iridium. Im ersten Fa
Platin auf; im letzteren bleibe
glänzende weiſse Flitterchen, d
daſs sie auf der Haut ausgestrich

ehmen; 5 Gramm. sind schon zu viel, 2 Gramm. schei-
en Berzelius am bequemsten. Indefs mufs man zu-
reilen, wenn es sich darum handelt, die Menge eines
ur in sehr geringer Quantität darin befindlichen Bestand-
heils mit aller Genauigkeit zu bestimmen, eine gröfsere
Quantität auflösen, und dann alle übrigen Bestandtheile,
ufser dem zu bestimmenden, vernachlässigen.

Berzelius bewerkstelligt die Lösung des gewoge-
en Metalls mittelst Königswasser in einer mit einer ab-
ekühlten Vorlage versehenen Glasretorte. Die Säure,
relche während des Auflösens überdestillirt, ist gelb; dies
ührt nicht blofs vom Chlor her, sondern auch von den
estandtheilen der Lösung, die während des Aufbrausens
i einer feinen Wolke in die Höhe getrieben werden,
nd wegen des entweichenden Stickstoffoxydgases nicht
rieder in die Retorte zurückfallen können. Sogar auch
'lätterchen von Osmium-Iridium findet man auf diese
Veise übergeführt. Die Säure wird abdestillirt, bis die
'lüssigkeit die Consistenz eines Syrups hat und beim Er-
alten gesteht. Die Salzmasse wird in möglichst wenigem
Vasser gelöst, und die Lösung mit der gehörigen Vor-
icht abgegossen. Der ungelöste Rückstand wird mit der
bergegangenen Säure übergossen, und mit derselben aber-
als destillirt. Hierbei löst sich gewöhnlich, was beim
rsten Male ungelöst blieb. Die Flüssigkeit wird eben-
alls bis zur Syrupsconsistenz abdestillirt. Wenn das De-
tillat nicht farblos ist, mufs es nochmals umdestillirt wer-
en. Es enthält gewöhnlich Osmiumbioxyd, wovon dann
ei dem Umdestilliren etwas verloren geht; allein die
Quantität desselben ist im Allgemeinen sehr gering.

Das farblose Destillat wird mit Wasser verdünnt,
nd gesättigt entweder mit Ammoniak, oder wenn man
ies zu kostbar finden sollte, mit Kalkhydrat; doch mufs
ie Säure etwas in Ueberschufs bleiben. Durch die Sät-
gung wird beabsichtigt, dafs das Schwefelwasserstoffgas,
it welchem man hernach die Flüssigkeit fällt, nicht durch

den Einflufs der Säuren zersetzt werde. Diese Fällu
mufs in einer Flasche vorgenommen werden, welche z
gepfropft werden kann und von der Flüssigkeit fast g
füllt wird. Sobald die Flüssigkeit freies Schwefelwasse
stoffgas enthält, wird die Flasche zugepfropft und zu
Klären hingestellt. Dazu sind bisweilen ein oder zw
Tage erforderlich. Das Klare wird mit einem Stechhebe
abgenommen, und das Schwefelosmium auf ein gewog
nes Filtrum gebracht, gewaschen, getrocknet und gew
gen. Nach der Theorie sollten in dem so erhalten
Schwefelosmium 60,6 Proc. Metall enthalten sein; alle
man erhält es nicht frei von überschüssigem Schwefel u
von Feuchtigkeit, auch oxydirt es sich etwas beim Tro
nen. Nach einigen Versuchen mit gewogenen Quanti
ten, hat Berzelius gefunden, dafs dies Schwefelosmiu
so wie man es bei dem angeführten Versuche bekom
50 bis 52 Procent Osmium enthält (S. 196.). Gewöh
lich sind die Quantitäten des Osmiums so gering, dafs
von keinem Belange für die Analyse ist, ob man in d
Berechnung des Osmiumgehalts dieses Präparats einen Fe
ler von einigen Procenten begeht.

Was nun die Metalllösung betrifft, so geschieht
bisweilen, dafs nach der Auflösung der Salzmasse d
Flüssigkeit nach Chlor riecht. Dies rührt von einer Ze
setzung des Palladiumchlorids her. Die Lösung mufs da
so lange in Digestion gestellt werden, bis aller Geru
nach Chlor verschwunden ist. Sollte dabei eine Tr
bung entstehen, so rührt diese vom Palladiumoxyd h
das man dann auflösen mufs. Die Lösung filtrirt m
durch ein gewogenes Filtrum, worauf die ungelösten The
zurückbleiben. Diese bestehen aus Körnern von Osmiu
Iridium, aus den erwähnten Flitterchen derselben Met
verbindung, aus Sandkörnern u. dergl., welche man v
der Analyse nicht entfernen konnte. Zuweilen erh
man überdies ein schwarzes, wie Kohle aussehendes P
ver, welches beim Waschen durch das Filtrirpapier

ben will. Dies ist Iridiumoxyd. Man bekommt es hauptsächlich, wenn das Königswasser zu viel Salpetersäure enthält. Bei der Concentration der Salzlösung oxydirt sich nämlich das Iridium durch die Salpetersäure, und es geht Chlor fort. Daraus entsteht der Nachtheil, dem jetzt schwer abzuhelfen ist, dafs man das Iridium von dem Osmium-Iridium nicht abscheiden kann, weil beide in allen Flüssigkeiten unlöslich sind. Man mufs folglich vom Anfange an danach trachten, diesem Uebelstande zuvorzukommen.

Die filtrirte Lösung wird mit dem Doppelten ihres Volumens an Alkohol von 0,833 specifischem Gewicht vermischt, wodurch sie ungefähr auf einen Alkoholgehalt von 60 Procenten ihres Volumens kommt. Nun setzt man eine concentrirte Lösung von Chlorkalium in Wasser hinzu, so lange, als dadurch noch etwas gefällt wird. Der Niederschlag besteht aus Kalium-Chloridsalzen von Platin und Iridium, verunreinigt mit dem von Rhodium, und ein wenig von dem von Palladium, welche ungefähr auf gleiche Weise gefällt werden, wie überhaupt alle Krystalle etwas von der Mutterlauge mitnehmen. Der Niederschlag ist schön citronengelb, wenn er von Iridium frei ist, besitzt aber alle Nüancen vom Roth, vom Dunkelgelb bis zur Zinnoberfarbe, wenn er Iridium enthält. Er wird auf ein Filtrum gebracht und mit 60 procentigem Weingeist, dem eine geringe Menge von concentrirter Chlorkaliumlösung zugesetzt ist, ausgewaschen. Man wäscht ihn damit so lange, bis das Durchgehende nicht mehr von Schwefelwasserstoffgas gefällt wird.

Die analytischen Operationen zerfallen nun in die Behandlung *A.* des gewaschenen Niederschlags, und *B.* der weingeistigen Flüssigkeit.

*A.* Das gewaschene Doppelsalz wird getrocknet und höchst genau mit einem gleichen Gewichte kohlensauren Natrons gemengt. Das Filtrum, mit dem, was nicht davon abgesondert werden kann, wird verbrannt, und die

Asche, nachdem sie mit etwas kohlensaurem Natron vermischt worden, dem Uebrigen hinzugelegt. Das Ganze wird in einen Porcellantiegel gelegt und sehr gelinde erhitzt, bis die Masse durch und durch schwarz ist. Wenn dieser Versuch im Platintiegel angestellt wird, so setzt man sich der Gefahr aus, dafs, was sehr leicht geschieht, die Tiegelmasse durch die Einwirkung des Alkali's Chlorür mit dem Chloridsalze giebt, wodurch man in der Analyse einen unerwarteten Ueberschufs bekommt.

Bei dieser Behandlung werden die Doppelsalze des Alkali's zerlegt, und das Platin, dessen Sauerstoff mit der Kohlensäure fortgeht, reducirt, während das Rhodium und Iridium oxydirt zurückbleiben, in einem Zustande, welcher erlaubt, das Platin von ihnen durch Auflösen abzusondern. Wenn man statt dessen, wie sehr häufig, die Fällung mit Chlorwasserstoff-Ammoniak bewirkt, so wird, bei Erhitzung des Niederschlages in einem Tiegel, sowohl das Rhodium, als auch das Iridium, neben dem Platin, reducirt, und bei nachheriger Behandlung mit Königswasser wieder gelöst.

Die erhitzte Salzmasse wird mit Wasser ausgelaugt. Wenn dadurch das meiste Salz fortgeschafft ist, wird verdünnte Chlorwasserstoffsäure hinzugesetzt, um aus den Iridium- und Rhodiumoxyden das darin enthaltene Alkali auszuziehen, worauf diese ausgewaschen, getrocknet und geglüht werden. Man kann das Filtrum verbrennen und die Asche desselben abrechnen; allein es ist dabei zu bemerken, dafs man dasselbe besonders verbrennen mufs, damit die Oxyde nicht von den aus dem Papier entwickelten brennbaren Gasen reducirt werden. Darauf wägt man die Masse.

Nachdem dieses geschehen ist, schmilzt man sie in einem Platintiegel auf die Weise, wie es beim Rhodium (S. 188.) angegeben ist, mit dem Fünf- bis Sechsfachen ihres Gewichts an zweifach schwefelsaurem Kali zusammen. Dies wird einige Male wiederholt, oder so oft, als sich der Flufs noch färbt.

Die Menge des Rhodiums läfst sich auf zweierlei Weise bestimmen. Entweder kann man das ungelöste Platin waschen, glühen und wägen, wo sich dann das aufgelöste Rhodiumoxyd, welches 71 Procent Metall enthält, aus dem Verluste ergiebt; oder man versetzt die Auflösung des sauren rhodiumhaltigen Salzes mit kohlensaurem Natron im Ueberschusse, trocknet die Flüssigkeit ein, und glüht das Salz in einem Platintiegel. Nach Auflösung desselben in Wasser bleibt das Rhodiumoxyd zurück, welches man nun auf ein Filtrum bringt, wäscht, mit dem Filtrum verbrennt und durch Wasserstoffgas reducirt. Das erhaltene Metall wird dann gewogen. Am besten ist es, beide Methoden anzuwenden. Das so erhaltene Rhodium enthält zuweilen Palladium. Dies zieht man mit Königswasser aus, und fällt es aus der Lösung, nachdem dieselbe neutralisirt worden ist, mit Quecksilbercyanid. Das Gewicht des erhaltenen Palladiums wird von dem des Rhodiums abgezogen.

Nachdem das Rhodium ausgezogen ist, behandelt man die Metallmasse zunächst mit ganz verdünntem Königswasser, welches beim Digeriren reines Platin aus derselben auszieht. Die Lösung sieht von aufgeschlämmtem Iridiumoxyd sehr dunkel aus; nachdem sie sich aber geklärt hat, besitzt sie eine rein gelbe Farbe. Sie wird nun abgegossen. Jetzt giefst man concentrirtes, mit Chlornatrium versetztes Königswasser auf den Rückstand, und dunstet die Flüssigkeit zur Trockne ab. Das Chlornatrium wird hinzugesetzt, um die Bildung vom Platinchlorür zu verhindern. In dieser mehr concentrirten Säure löst sich etwas Iridium auf; allein, wenn man sie nicht anwendete, würde eine merkbare Menge von Platin im Iridium bleiben. Bei Auflösung der eingetrockneten Masse bleibt das Iridiumoxyd zurück. Wenn man sie mit reinem Wasser wäscht, geht sie fast immer mit durch's Filtrum; man mufs sie daher zur Absonderung der Platinlösung mit einer schwachen Chlornatriumlösung waschen, und um diese fortzuschaffen, mit einer schwachen Chlor-

wasserstoff-Ammoniaklösung, von welcher das Zurückbleibende beim Glühen verflüchtigt wird. Der gewaschene Rückstand wird mit dem Filtrum verbrannt, durch Wasserstoffgas reducirt und gewogen. Die iridiumhaltige Lösung von Natronsalz wird mit kohlensaurem Natron vermischt, eingetrocknet und geglüht. Man erhält dann ein Gemenge von Platin und Iridiumoxyd, welches durch Auslaugen vom Salze befreit, und nun mit Königswasser behandelt wird, worauf das Iridiumoxyd zurückbleibt. Aus der Lösung fällt Ammoniak noch eine Spur von braunem Iridiumoxyd, welches jedoch nicht ganz von Platin frei ist. Das Iridiumoxyd wird reducirt, und das Metall zu dem früheren addirt. Um nun das Gewicht des Platins zu erhalten, hat man von dem gemeinschaftlichen Gewicht des Platins, Rhodiumoxyds und Iridiumoxyds das Gewicht des Rhodiumoxyds abzuziehen. Dann mufs man zu dem erhaltenen Iridiummetall 12 Procent seines Gewichts addiren, um das Gewicht des Iridiumoxyds zu bekommen, welches man nun von dem noch übrigen Gewicht des Platins abzieht. Das Platin aus seinen Lösungen zu reduciren und sein Gewicht zu bestimmen, würde die Operationen nur verlängern, ohne die Genauigkeit zu erhöhen.

*B.* Behandlung der weingeistigen Flüssigkeit. Man giefst diese Flüssigkeit in eine Flasche mit eingeriebenem Stöpsel, und leitet Schwefelwasserstoffgas in dieselbe, bis sie damit gesättigt ist. Man verschliefst alsdann die Flasche und läfst sie 12 Stunden lang an einem warmen Orte stehen, worauf alle Schwefelmetalle niedergeschlagen sein werden. Zuweilen ist dann die Flüssigkeit roth, entweder von Rhodium, oder von Iridium-Sesquichlorid. Die Flüssigkeit wird filtrirt und der Alkohol abgedunstet, wobei sich noch mehr Schwefelmetall absetzt, welches man dem vorher erhaltenen hinzufügt. Es besteht aus Schwefeliridium, Schwefelrhodium, Schwefelpalladium und Schwefelkupfer, während die durchgegangene Flüssigkeit Eisen,

ein wenig Iridium und Rhodium, nebst einer Spur von Mangan enthält. Bei der Verdunstung des Alkohols setzt sich in dem Gefäfse ein gleichsam fettes, übelriechendes Schwefelmetall ab, welches man nicht fortspülen kann. Nachdem die Lösung gänzlich von demselben abgespült worden ist, giefst man etwas Ammoniak in die Schale, wodurch es gelöst wird. Die Lösung wird nun in einen Platintiegel gegossen und zur Trockne verdunstet; dann legt man die feuchten Schwefelmetalle darauf und röstet sie im Tiegel so lange, als noch etwas schweflichte Säure gebildet wird. Nach beendigter Röstung übergiefst man die Masse mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure, welche sich grün oder gelblichgrün färbt, indem sie basisch schwefelsaures Kupferoxyd und basisch schwefelsaures Palladiumoxyd auflöst. Rhodium- und Iridiumoxyd, nebst etwas Platin, bleiben ungelöst.

Die Lösung in Chlorwasserstoffsäure wird mit Chlorkalium und Salpetersäure versetzt, und darauf zur Trockne verdunstet; man bekommt dadurch eine dunkle Salzmasse, welche Chlorkalium, Kaliumkupferchlorid und Kaliumpalladiumchlorid enthält. Die beiden ersten dieser Salze, welche in Alkohol von 0,833 specifischem Gewicht löslich sind, werden durch denselben ausgezogen; das Palladiumsalz aber, welches dabei ungelöst bleibt, wird auf ein gewogenes Filtrum gebracht und mit Alkohol gewaschen. Es enthält 28,84 Procent Palladium. Man kann die Salzmasse auch in siedend heifsem Wasser auflösen, mit Quecksilbercyanid fällen, und auf diese Weise den Palladiumgehalt bestimmen; allein diese Methode ist umständlicher. Sie verdient indefs den Vorzug, wenn man zu viel Chlorkalium durch den Alkohol auszuziehen hat.

Die weingeistige Lösung des Kupfersalzes enthält eine Spur von Palladium, welche indefs ganz vernachlässigt werden kann. Die Lösung wird zur Verjagung des Alkohols verdunstet, und das Kupfer entweder mit reiner Kaliauflösung, oder, nach einem Zusatze von Schwefelsäure, mit

Menge desselben so gering,
den kann.

Bevor **Berzelius** mit
bekannt geworden war, ver
Quecksilbercyanid zu fälle
dadurch aus einer kupferha
grünlichen Niederschlag bek
nen dunkel wird und Kupfer
nen andern Ausweg, als daſ
felsäure verband, die Lösun
das Salz eine Weile gelinde
diumsalz in ein basisches ver
ser unlöslich ist. Aber dies
Vorsicht, damit nicht entwed
zu starke Hitze zersetzt wi
durch eine zu geringe unzers

Die gerösteten Schwefelm
wasserstoffsäure nicht gelöst w
schwefelsaurem Kali zusamme
ses sich noch färbt. Sie ent
wie das zu Anfange der Ana
chlorid, und mit ihnen wird e
angegeben ist, auch in Bezu

hlorürsalzes, eine geringe Menge Iridium und Rhodium,
bst einer Spur von Mangan. Sie wird mit einer hin-
ichenden Menge Salpetersäure versetzt und bis zur voll-
indigen Oxydation des Eisens aufgekocht, worauf man
s Eisenoxyd mit Ammoniak niederschlägt, wäscht, glüht
d wägt. Dieses Eisenoxyd enthält Iridium und Rho-
im, beide in einem solchen Zustande, dafs sie mit dem
senoxyde von Chlorwasserstoffsäure gelöst werden. Bei
ser Auflösung bleibt, in Folge der Zersetzung eines kie-
lhaltigen Minerals, von dem das Platinerz einige Körner
thält, etwas Kieselsäure ungelöst zurück, doch gewöhn-
h in zu geringer Menge, um in Rechnung gezogen wer-
n zu dürfen. Das Eisenoxyd wird durch Wasserstoff-
s reducirt, und das Metall in Chlorwasserstoffsäure, die
an zuletzt erwärmt, aufgelöst. Es bleibt alsdann eine
ringe Menge eines schwarzen Pulvers ungelöst zurück.
ieses enthält die Metalle in einem noch nicht recht aus-
mittelten Zustande, weil es bei einer äufserst geringen
itze mit einer Feuererscheinung decrepitirt. In einem
edeckten Gefäfse giebt es viel Wasser, aber keine Feuer-
scheinung. Nach dem Glühen an offener Luft wird es
ewogen, und es hat nun denselben Oxydationsgrad wie
s Eisenoxyd. Man zieht hierauf sein Gewicht von dem
es Eisenoxyds ab, und berechnet aus dem Gewichte des
tzteren das des Eisens.

Die mit Ammoniak gefällte Flüssigkeit enthält noch
ridium und Rhodium. Sie wird, nachdem sie zur Zer-
etzung der Ammoniaksalze mit der hinreichenden Menge
on kohlensaurem Natron versetzt ist, zur Trockne ab-
edunstet, und der Rückstand bis zum gelinden Glühen
rhitzt. Darauf löst man das Salz in Wasser, wobei die
Metalloxyde ungelöst zurückbleiben. Erhitzt man den
Rückstand zu stark, so wird die Salzlösung gelb, und sie
nthält etwas von den Oxyden aufgelöst. Diesem Uebel-
tande ist indefs durch eine mäfsige Hitze zuvorzukom-
men. Die Quantität des Mangans in den Metalloxyden

ist kaum gröfser, als zur Erkennung desselben erforderlich ist, und bei einer Probe von 2 Gramm. durchaus unwägbar. Sie wird aus den gewaschenen Oxyden mit Salzsäure ausgezogen.

Um die gar zu grofse Menge von kleinen Operationen zu umgehen, hebt Berzelius die Oxyde von Rhodium und Iridium, welche aus dem Eisenoxyde und der Salzmasse erhalten werden, bis zur Behandlung der Schwefelmetalle mit zweifach schwefelsaurem Kali auf, wo er sie dann diesen hinzufügt und mit ihnen analysirt.

Eine andere Methode, die Platinerze zu analysiren, ist von Fr. Döbereiner (Annalen der Pharmacie, Bd. XIV. S. 255.) angegeben worden. Sie gründet sich darauf, dafs Iridium, Rhodium, Kupfer, Eisen und gröfstentheils auch Palladium aus ihren Auflösungen durch Kalkmilch, oder durch Kalkwasser im Dunkeln gefällt werden, während dies erst beim Platin der Fall ist, wenn die Auflösung dem Sonnenlicht ausgesetzt wird.

Bei der Auflösung des Platinerzes befolgt Döbereiner die bekannte Weise nur mit der Abänderung, dafs er gleich anfangs die erforderlich scheinende Menge Salpetersäure, und hierauf nur nach und nach die gehörige Menge von Chlorwasserstoffsäure auf das Erz wirken läfst. Ist letztere vollkommen zersetzt, d. h. ist ihr Chlor vollständig an Metall getreten, so fängt der erhitzte Inhalt der Retorte an zu stofsen, was jedesmal anzeigt, dafs es an Chlorwasserstoffsäure fehlt. — Das wiederholt rectificirte Destillat wird mit Kalkmilch oder einem Alkali beinahe gesättigt, und mit ameisensaurem Alkali in der Siedhitze behandelt, wobei unter Entwickelung von Kohlensäuregas ein blaues Pulver zu Boden fällt, das metallisches Osmium ist (S. 197.).

Die Auflösung des Platinerzes wird filtrirt, und auch der Rückstand in der Retorte auf das Filtrum gespült. Die nach dem Auswaschen und Trocknen auf dem Filtrum zurückbleibende Materie wird auf Chlorsilber, ver-

ittelst Ammoniak, geprüft, und im Falle dies vorhanden, durch Ammoniak davon getrennt, worauf der Rückstand mit dem Filtrum geglüht und gewogen wird.

Die filtrirte Auflösung des Erzes, nebst dem Ausraschwasser, wird an einem dunklen Orte so lange mit ehr dünner Kalkmilch vermischt, bis die Flüssigkeit beinahe neutral ist, dann mit einem grofsen Ueberschusse on Kalkwasser vermischt, hierauf an einem dunklen Orte öglichst schnell filtrirt, und der auf dem Filtrum gesammelte Niederschlag noch mit kaltem Kalkwasser ausewaschen. Die filtrirte Flüssigkeit enthält alles gebildete Platinchlorid, etwas Palladiumchlorür und so viel alk aufgelöst, dafs sie am Sonnenlichte ganz in die gelbchweifse Verbindung von Chlorcalcium und Platinoxydalkerde, und in chlorcalciumhaltiges Wasser zerfällt. ie wird mit Chlorwasserstoffsäure schwach angesäuert wodurch die Trübung, wenn diese entstanden war, wieer verschwindet) und an einem warmen Orte mit metllischem Zink in Berührung gesetzt. Nach der volländigen Ausscheidung des Platins, was an der Farblogkeit der überstehenden Flüssigkeit erkannt wird, giefst an diese ab, befreit das Zink von dem anhängenden Pla- vermittelst einer Feder und verdünnter Chlorwasserstoffsäure, und hierauf das Platin von dem anhängenden inke durch Waschen mit der nämlichen Säure. Das latin wird hierauf, ohne auf ein Filtrum gebracht zu erden, wodurch man einen Verlust erleiden könnte, in em Gefäfse selbst mit kochendem Wasser ausgewaschen nd zuletzt mit Salpetersäure behandelt, die ganz frei von hlorwasserstoffsäure sein mufs, wodurch das Palladium ufgelöst wird. Das von der salpetersauren Flüssigkeit efreite und gut ausgewaschene Platin ist in seinen Eienschaften fast ganz demjenigen Platin gleich, welches urch Reduction einer Platinauflösung, vermittelst organischer Substanzen, erhalten wird. Da es, wie jeder Platinmohr, Sauerstoffgas, jedoch das so erhaltene im schwä-

cheren Grade absorbirt, so mufs es geglüht werden, wodurch auch die in ihm enthaltene Kohle, welche es aus dem Zink aufgenommen hat, zu Kohlensäure oxydirt wird. Das Glühen mufs in einem bedeckten Platintiegel geschehen, weil sonst leicht durch das statt findende Verpuffen etwas herausgeworfen werden könnte.

Die palladiumhaltige salpetersaure Flüssigkeit wird mit kohlensaurem Natron beinahe neutralisirt, und durch Quecksilbercyanid gefällt; der ausgewaschene Niederschlag wird feucht auf dem Filtrum aufbewahrt, bis das später zu erhaltende Cyanpalladium und Cyankupfer dazu gebracht werden kann. — Wird das durch Zink reducirte Gemenge von Platin und Palladium nicht gut ausgewaschen, so löst sich bei Behandlung desselben mit Salpetersäure, wegen der vorhandenen Chlorwasserstoffsäure, etwas Platin auf, welches bei Gegenwart eines Zinksalzes bei Erwärmung vom Quecksilbercyanid gefällt wird, worauf man zu achten hat.

Der durch Kalkerdehydrat und Kalkwasser aus der Platinerzauflösung erhaltene und mit Kalkwasser ausgewaschene Niederschlag wird noch feucht in Chlorwasserstoffsäure gelöst, und das in ihm enthaltene Palladium und etwas Kupfer durch Quecksilbercyanid gefällt; ist die Auflösung sauer, so wird sie vorher mit kohlensaurem Natron neutralisirt. Der durch Quecksilbercyanid erhaltene Niederschlag wird zu dem Niederschlage des früher erhaltenen Cyanpalladiums gegeben, gut ausgewaschen, getrocknet und mit dem Filtrum verbrannt. Die geglühte Masse, aus Palladium und Kupfer bestehend, wird in Salpetersäure aufgelöst, wobei gewöhnlich etwas Kohle zurückbleibt, die saure Auflösung mit kohlensaurem Natron beinahe gesättigt, und in einem geräumigen Gefäfse mit einem ameisensauren Alkali und etwas freier Essigsäure erhitzt, wodurch unter sehr stürmischer Entwickelung von Kohlensäuregas das Palladium reducirt wird. Hat die Gasentwickelung aufgehört, und entsteht bei einem neuen Zusatze

von

on ameisensaures Alkali kein weiteres Aufbrausen, so t das Palladiumsalz vollständig reducirt. Das Palladium ird, nachdem es gut ausgewaschen und getrocknet woren ist, gewogen. — Aus der durch ameisensaures Alkali om Palladium getrennten Flüssigkeit kann das Kupfer, emittelst Fällung durch Kalihydrat, bestimmt werden.

Die durch Quecksilbercyanid gefällte und abfiltrirte lüssigkeit, wie das Auswaschwasser des Niederschlages, erden unter Zusatz von Chlorwasserstoff-Ammoniak zur rocknifs verdunstet, und die trockene Masse mit Weinist von 0,833 spec. Gewicht, in welchem die Doppellze von Iridium- und Rhodiumchlorid mit Chlorwasseroff-Ammoniak unauflöslich sind, wenn noch Eisenchlorid rhanden ist, behandelt. — Schon beim Abdampfen der ifsrigen Auflösung setzen sich die Krystalle des Rhomchlorid-Chlorwasserstoff-Ammoniaks, nur mit sehr enig vom Doppelsalze des Iridiumchlorids gemengt, ab, id können entfernt und für sich mit Alkohol abgewaben werden. — Die im Weingeist unlöslichen Salze erden getrocknet und geglüht. Vermuthet man, dafs r Rückstand noch Eisen enthalte, so wird er durch hlorwasserstoffsäure davon befreit, und die chlorwasrstoffsaure Flüssigkeit mit der alkoholischen Auflösung mischt.

Um das Iridium vom Rhodium zu trennen, bedient an sich der von Berzelius angegebenen Methode verittelst zweifach schwefelsauren Kali's (S. 188.).

Die alkoholische Flüssigkeit enthält aufser Eisenchlod das durch Zersetzung des Quecksilbercyanids gebilte Quecksilberchlorid, und kann noch Spuren von Kuer enthalten. Um diese von einander zu trennen, wird ie vom Alkohol befreite Flüssigkeit mit Schwefelwasseroffgas behandelt, und das gebildete Schwefelquecksilber d Schwefelkupfer abfiltrirt. Der Niederschlag wird geüht, der kupferhaltige Rückstand in Salpetersäure geet, und aus der Auflösung das Kupferoxyd durch Kalihy-

drat gefällt. Aus der durch's Erhitzen vom Schwefelw
serstoff befreiten Flüssigkeit wird das Eisen durch A
moniak gefällt.

## XXXI. Gold.

**Bestimmung des Goldes und des Goldoxyd**
— Um Gold in seinen Auflösungen quantitativ zu bestin
men, reducirt man es. Dies kann auf verschiedene Wei
mit gleich gutem Erfolge geschehen. Man wendet da
eine Auflösung von einem Eisenoxydulsalze oder von E
senchlorür an. Gewöhnlich wird dazu die Auflösung vo
schwefelsaurem Eisenoxydul genommen; es wird dadur
das Gold aus seinen Auflösungen als ein feines braun
Pulver gefällt. Enthält die Auflösung blofs Goldchlori
so mufs zu der Auflösung noch Chlorwasserstoffsäure hi
zugesetzt werden, damit bei längerer Einwirkung der a
mosphärischen Luft auf die Eisenoxydulauflösung nicht E
senoxyd aus derselben ausgeschieden und mit dem red
cirten Golde gefällt wird, sondern in der freien Säu
aufgelöst bleibt. Das Gold wird durch die Eisenoxydu
auflösung vollständig reducirt; es ist indessen gut, d
Ganze nach dem Zusatze des Eisenoxydulsalzes an eine
mäfsig warmen Orte einige Zeit stehen zu lassen. Ma
filtrirt darauf das reducirte Gold, glüht es schwach u
wägt es; das Glühen kann in einem Platintiegel geschehe

Enthält die Goldauflösung noch Salpetersäure, w
gewöhnlich der Fall ist, da man das Gold und viele se
ner Legirungen in Königswasser aufzulösen pflegt, so mu
man bei der Reduction des Goldes vorsichtiger sein, de
das in der Auflösung enthaltene Königswasser kann leic
etwas des reducirten Goldes wieder auflösen. In diese
Falle ist es gut, vor dem Zusatze von schwefelsaure
Eisenoxydul die Auflösung so weit abzudampfen, bis al
Salpetersäure verjagt worden ist und Chlor anfängt si
zu entwickeln. Man setzt allmählig Chlorwasserstoffsäu
zur Flüssigkeit, während man sie durch längeres Erhitz

ntrirt; es wird auf diese Weise die Salpetersäure
rt und Chlor gebildet. Die Auflösung wird dar-
nit Wasser verdünnt und mit einer hinlänglichen
e von schwefelsaurem Eisenoxydul versetzt. Hat
lie Auflösung bis zur Trocknifs abgedampft, so mufs
ıufser Wasser auch freie Chlorwasserstoffsäure zur
ampften Masse hinzusetzen. Sollte beim Abdam-
ler Auflösung schon vor dem Zusatze der schwefel-
ı Eisenoxydulauflösung Gold ausgeschieden werden,
ıadet dies nicht; es ist dies immer der Fall, wenn
lie Flüssigkeit so lange abdampft, bis Chlor anfängt
u entwickeln und Goldchlorür gebildet wird.
Das Gold kann auch aus seinen Auflösungen redu-
'erden, wenn man zu der Auflösung desselben eine
ung von salpetersaurem Quecksilberoxydul setzt.
Methode, das Gold niederzuschlagen, ist indessen
so gut, wie die so eben angeführte. Die Auflösung
labei nicht zu viel Salpetersäure enthalten, und der
lete Niederschlag mufs stärker geglüht werden, da-
lles Quecksilber daraus verjagt wird.
n sehr vielen Fällen kann man sich mit Vortheil
Oxalsäure oder der oxalsauren Salze zur Reduction
Goldes bedienen. Wendet man eine Auflösung von
· Oxalsäure an, so wird das Gold zwar langsam,
vollständig reducirt. Die Goldauflösung mufs mit
Oxalsäure ziemlich lange warm, ungefähr 24 bis 48
len, digerirt werden. Während der Reduction des
es findet eine Entwickelung von Kohlensäure statt,
ılb man Sorge tragen mufs, dafs nichts von der Flüs-
it durch Sprützen verloren geht. Es wird hierdurch
Gold in feinen gelben Lamellen reducirt, die sich
:leinen Mengen Gold an die Wände des Gefäfses
zen; es scheidet sich das Gold in diesem Falle nicht
ulver aus, wie bei der Reduction durch schwefel-
s Eisenoxydul.
Will man ein oxalsaures Salz zur Reduction des

säure oxydirt, die in der I
metallisches Gold ausschei
man nach dem Trocknen
der Schwefel sich verflüch
dessen Gewicht man besti
in Auflösungen das Gold v
Mangan, den Erden und A

Da das Schwefelgold
Schwefelwasserstoff-Ammon
dieses Reagens das Gold i
den meisten der so eben g
werden, sondern auch von
sauer gemachten Auflösung
gas als Schwefelmetalle gef
metalle aber im Schwefelwa
löslich sind, wie Kupfer,
Blei. Die Auflösung wird
wenn sie verdünnt war, c
Ammoniak übersättigt, und
schlag ein hinlänglich grofs
wasserstoff-Ammoniak geset

:hmolzenen Masse ungefähr 3 bis 3½ mal so viel be-
agen, wie die des Goldes. Das Zusammenschmelzen
schieht auf der Kapelle in einem Probierofen, nachdem
an noch 3 bis 4 mal so viel reines Blei, als die Masse
iegt, hinzugesetzt hat, weil die Hitze des Probierofens
cht hinreichend grofs ist, um das Silber mit dem Golde
ollkommen zusammenzuschmelzen. Man treibt darauf
as Blei ab, wendet dabei aber eine möglichst geringe
emperatur an, damit so wenig Gold wie möglich mit
em gebildeten Bleioxyd in die Masse der Kapelle ein-
esogen werde. Die Legirung von Gold und Silber wird
arauf zu einem dünnen Bleche ausgeplattet, dann zu ei-
er Rolle gedreht, geglüht, und nachdem sie gewogen
rorden ist, wird sie in einem Kolben mit verdünnter rei-
ıer Salpetersäure behandelt und mäfsig erwärmt. Es wird
ierdurch nur das Silber aufgelöst, während das Gold un-
elöst bleibt. Wenn die Säure nichts mehr auflöst, giefst
nan sie ab, giefst eine stärkere reine Salpetersäure auf
len Rückstand, kocht denselben damit, giefst die Säure
ıb, spült den Rückstand mit destillirtem Wasser einige
Male ab, und wiederholt dieses Abspülen, bis kein Nie-
lerschlag von Chlorsilber in dem Abspülwasser mehr ent-
teht, wenn etwas Chlorwasserstoffsäure hinzugefügt wird.
Das rückständige Gold, das nach der Operation die Form,
welche die Legirung vor der Behandlung mit Salpeter-
äure hatte, behalten hat, wird vorsichtig geglüht, um ihm
nehr Festigkeit zu geben, und gewogen. Der Silberge-
alt findet sich dann durch den Verlust.

Bei diesen Versuchen ist es nothwendig, dafs die
Menge der zu untersuchenden Legirung nur gering sei.
Man mufs zur Analyse nicht mehr als ungefähr einen hal-
ben Gramm anwenden, weil bei gröfseren Mengen das
Resultat weniger genau wird.

Diese Methode, die man Scheidung durch die Quart
nennt, wird nur angewandt, wenn in einer zu untersu-
chenden Legirung die Menge des Goldes gegen die des

Silbers beträchtlich ist. Denn nur in diesem Falle kann das Silber vom Golde durch blofse Salpetersäure nicht getrennt werden. Ist hingegen in einer zu untersuchenden Legirung der Goldgehalt nur gering, beträgt er noch weniger als der dritte oder vierte Theil des Silbers, so kann, ohne Zusatz von Silber, die Legirung, nachdem sie zu einem Bleche ausgeplattet worden ist, auf die beschriebene Art mit reiner Salpetersäure behandelt werden.

Bei wissenschaftlichen Untersuchungen verfährt man besser auf eine andere Art, um in einer Legirung die Menge des Goldes und des Silbers zu bestimmen. Ist in einer solchen Legirung die Menge des Silbers sehr gering, beträgt sie nicht mehr als ungefähr 15 Procent, so verfährt man auf die Weise am besten, dafs man die Legirung zu einem Bleche ausplattet, und, nachdem dasselbe gewogen worden ist, mit Königswasser übergiefst und das Ganze längere Zeit erwärmt. Es wird dadurch das Gold vollständig aufgelöst, das Silber in Chlorsilber verwandelt, von welchem sich ein Theil in der starken Säure zwar auflöst, aber bei gehöriger Verdünnung mit Wasser sich vollständig ausscheidet. Das unauflösliche Chlorsilber behält die Form der zur Untersuchung angewandten Legirung. Man zertheilt es sorgfältig mit einem Glasstabe, verdünnt die Flüssigkeit mit vielem Wasser, erwärmt dieselbe, und, nachdem sich das Chlorsilber vollständig gesenkt hat, wird dasselbe filtrirt und sein Gewicht bestimmt. Die abfiltrirte Flüssigkeit dampft man so weit ab, bis die darin enthaltene Salpetersäure verjagt worden ist; man fällt darauf das Gold durch Oxalsäure, und bestimmt dann noch in der vom reducirten Golde abfiltrirten Flüssigkeit die in derselben aufgelösten Oxyde, deren Metalle mit dem Golde und Silber in der Legirung verbunden sein konnten. Es sind dies gewöhnlich nur, wenn man natürliche Legirungen analysirt, kleine Quantitäten von Kupfer und Eisen.

Diese Methode kann indessen nicht mit Vortheil an-

gewandt werden, wenn in einer zu untersuchenden Legirung die Menge des Silbers bedeutender ist, das heifst, wenn sie mehr als ungefähr 15 Procent beträgt. Behandelt man eine solche Legirung selbst in Blechen, die sehr fein ausgeplattet worden sind, mit Königswasser, so umhüllt das entstehende Chlorsilber den noch nicht angegriffenen Theil der Legirung so fest, dafs er ganz gegen die Einwirkung der Säure geschützt wird. In diesen Fällen mufs man sich statt des Königswassers der reinen Salpetersäure bedienen, aber die Anwendung derselben kann nur bei der Analyse von Legirungen statt finden, deren Silbergehalt sehr grofs, deren Goldgehalt hingegen nur gering ist, das heifst, in welchen letzterer nur ungefähr 20 Procent beträgt. Man plattet in diesen Fällen die Legirung aus, ohne das Blech zu einer Rolle zu biegen, übergiefst dasselbe, nach der Wägung, mit Salpetersäure, und sucht nach Einwirkung derselben, welche durch Hitze unterstützt werden mufs, das rückständige Gold durch einen Glasstab zu zertheilen, damit man sicher sein kann, dafs alles Silber vollständig durch die Salpetersäure aufgelöst wird, während man bei den oben beschriebenen Versuchen, die nur in technischer Hinsicht angestellt werden, das Gold in einer zusammenhängenden Rolle zu erhalten sucht, damit es schneller gewogen werden kann. Man filtrirt darauf das zertheilte, durch die Säure unaufgelöst gebliebene Gold, süfst es gut aus, glüht es nach dem Trocknen, und bestimmt sein Gewicht. Es ist sehr anzurathen, das erhaltene Gold in Königswasser aufzulösen, um bei der Auflösung zu sehen, ob es ganz frei von jeder Spur von Silber ist, und man nicht nach der Verdünnung der Auflösung mit Wasser Chlorsilber erhält.

Zu der vom Golde abfiltrirten Flüssigkeit setzt man Chlorwasserstoffsäure, um das aufgelöste Silber als Chlorsilber zu fällen, und kann dann in der vom Chlorsilber abfiltrirten Flüssigkeit noch die aufgelösten Metalloxyde bestimmen, deren Metalle in der Legirung enthalten wa-

besser auf eine andere Art, um
Menge des Goldes und des Silb
in einer solchen Legirung die Me
ring, beträgt sie nicht mehr als u
verfährt man auf die Weise am b
girung zu einem Bleche ausplattet,
gewogen worden ist, mit Königsw
Ganze längere Zeit erwärmt. Es
vollständig aufgelöst, das Silber
delt, von welchem sich ein The
zwar auflöst, aber bei gehöriger
ser sich vollständig ausscheidet.
silber behält die Form der zur U
ten Legirung. Man zertheilt es s
stabe, verdünnt die Flüssigkeit n
wärmt dieselbe, und, nachdem si
ständig gesenkt hat, wird dassel
wicht bestimmt. Die abfiltrirte
so weit ab, bis die darin enthalte
worden ist; man fällt darauf das
und bestimmt dann noch in de

schiedenen Theilen verschieden zusammengesetzt ist. Das Zusammenschmelzen kann auch nicht gut ohne Bleizusatz auf einer kleinen Kapelle in der Muffel eines Probierofens geschehen, weil dazu die Hitze desselben nicht hinreicht.

Es ist daher besser, ein leichter schmelzbares Metall als Silber anzuwenden, um die Legirung darin aufzulösen, damit sie nachher durch bloſse Salpetersäure behandelt werden könnte. Am besten paſst dazu reines Blei, das man durch Glühen des käuflichen Bleizuckers sich verschaffen kann. Wenn man, nach den Versuchen meines Bruders, ungefähr drei Theile davon mit einem Theile der Legirung aus Gold und Silber in einem kleinen Porcellantiegel über der Spirituslampe zusammenschmilzt, so erhält man eine Legirung, welche sich, ohne daſs sie zu Blech ausgeplattet zu werden braucht, mit reiner Salpetersäure vollständig zerlegen läſst. Man behandelt sie mit dieser Säure, bis reines Gold zurückbleibt, das der Sicherheit wegen noch in Königswasser aufgelöst werden muſs, um bei der Auflösung zu sehen, ob es frei von Silber ist. Aus der vom Golde abfiltrirten Flüssigkeit wird das aufgelöste Silberoxyd als Chlorsilber gefällt. Geschieht diese Fällung durch verdünnte Chlorwasserstoffsäure, so kann, wenn die Auflösung nicht sehr verdünnt worden ist, mit dem Chlorsilber Chlorblei gefällt werden, von welchem dasselbe zwar durch längeres Auswaschen vollständig, aber schwer getrennt werden kann. Es ist daher zweckmäſsiger, aus der Flüssigkeit das Silberoxyd nicht durch freie Chlorwasserstoffsäure, sondern durch eine Auflösung von Chlorblei zu fällen.

Hat sich bei der Auflösung des Goldes eine kleine Menge von Chlorsilber gebildet, so filtrirt man dies nach gehöriger Verdünnung der Flüssigkeit mit Wasser ab. Durch dasselbe Filtrum kann nachher das Chlorsilber filtrirt werden, das aus der vom Golde abfiltrirten Flüs-

sigkeit vermittelst einer Auflösung von Chlorblei gefällt wurde. Da die Auflösung des Goldes in Königswasser eine sehr kleine Menge von aufgelöstem Chlorblei enthalten kann, so ist es in diesem Falle zweckmäfsiger, das Gold, nach Verjagung der Salpetersäure, nicht durch Oxalsäure zu fällen, sondern durch eine Eisenoxydulauflösung. Da man indessen nicht die Auflösung von schwefelsaurem Eisenoxydul dazu anwenden darf, weil sonst das reducirte Gold mit schwefelsaurem Bleioxyd verunreinigt werden könnte, so wählt man am besten zur Reduction des Goldes eine Auflösung von Eisenchlorür.

Bei Anwendung dieser Methode ist es schwer, die kleinen Mengen von Kupfer und Eisen oder andern Metallen zu bestimmen, welche in einer in der Natur vorkommenden Legirung von Gold und Silber enthalten sein können. Um die Menge derselben genau finden zu können, ist es zweckmäfsig, einen andern Theil der Legirung nach einer andern Methode zu analysiren, durch welche man zwar die Menge des Silbers nicht mit der gröfsten Genauigkeit, wohl aber die der übrigen Bestandtheile hinlänglich genau bestimmen kann. Man plattet die Legirung zu einem sehr dünnen Bleche aus, und behandelt eine gewogene Menge davon mit Königswasser. Wenn sich eine Kruste von Chlorsilber auf dem noch nicht angegriffenen Theile der Legirung gebildet, und die Wirkung der Säure aufgehört hat, selbst wenn auch das Ganze stark erwärmt worden ist, giefst man die Flüssigkeit ab, spült das rückständige Blech mit Wasser ab, und löst durch Ammoniak die darauf haftende Kruste des Chlorsilbers auf. Die ammoniakalische Auflösung giefst man zu der früheren Auflösung in Königswasser, wodurch in ersterer, wenn sie sauer wird, das Chlorsilber gefällt wird; das rückständige Blech hingegen behandelt man von neuem mit Königswasser und darauf mit Ammoniak, und wiederholt diese Behandlung so oft, bis Alles von der Legirung

aufgelöst worden ist. Nachdem alle Flüssigkeiten vereinigt und mit Wasser verdünnt worden sind, wird das gebildete Chlorsilber filtrirt, nachdem man sich vorher überzeugt hat, dafs die Auflösung sauer ist. Aus der vom Chlorsilber abfiltrirten Flüssigkeit reducirt man darauf das Gold vermittelst Oxalsäure, und bestimmt in der vom Golde getrennten Auflösung die kleinen Mengen der andern Metalloxyde.

Diese Methode ist sehr umständlich, weshalb sie nur angewandt wird, wenn in einer Legirung aufser Gold und Silber noch andere Metalle enthalten sind. Durch die durch Vermischung der Flüssigkeiten sich bildenden Mengen von Chlorwasserstoff-Ammoniak und salpetersaurem Ammoniak wird das Chlorsilber nicht ganz vollständig davon abgeschieden, weshalb es anzurathen ist, einen andern Theil der Legirung auf die vorher beschriebene Methode vermittelst Zusammenschmelzen mit Blei und Behandlung der zusammengeschmolzenen Masse mit Salpetersäure zu analysiren.

Trennung des Goldes vom Kupfer. — Die Bestimmung des Goldes in einer Legirung von Gold und Kupfer geschieht bei Untersuchungen, die mehr einen technischen als einen wissenschaftlichen Zweck haben, auf die Weise, dafs man die gewogene Legirung auf der Kapelle in einem Probierofen mit dem Drei- bis Vierfachen des Gewichts von reinem Blei zusammenschmilzt und darauf abtreibt. Das zurückbleibende Gold wird gewogen, und der Kupfergehalt der Legirung aus dem Verluste berechnet.

Enthält eine zu untersuchende Legirung aufser Gold und Kupfer noch Silber, Legirungen, die häufiger ein Gegenstand der Untersuchung für technische Zwecke sind, als die, welche blofs aus Gold und Kupfer bestehen, so setzt man zu einer gewogenen Menge der Legirung, deren Goldgehalt man durch Probieren auf dem Probierstein annäherungsweise ermittelt hat, so viel einer genau

gewogenen Menge von reinem Silber hinzu, dafs die Menge desselben mit dem in der Legirung enthaltenen Silber ungefähr 3 bis 4 mal so viel, wie die des Goldes, beträgt. Man schmilzt dies mit 3 bis 4 mal so viel, als das Ganze beträgt, von reinem Blei auf der Kapelle in einem Probierofen zusammen, und treibt es darauf ab. Nachdem das Kupfer und Blei vollständig oxydirt, und die Oxyde von der Kapelle eingesogen worden sind, wird die rückständige Legirung von Gold und Silber gewogen, wodurch sich durch den Verlust die Menge des Kupfers ergiebt. Das Gold wird vom Silber auf die oben, S. 233, beschriebene Methode durch Salpetersäure getrennt, gewogen, und der Silbergehalt der untersuchten Verbindung, nach Abzug des hinzugesetzten Silbers, durch den Verlust berechnet.

Da diese Methoden keine sehr genaue Resultate geben, sondern nur für technische Zwecke hinreichend sind, so müssen sie nicht bei wissenschaftlichen Untersuchungen angewandt werden. Wie bei diesen die Trennung des Goldes vom Kupfer, und vom Kupfer und Silber geschehen mufs, ergiebt sich aus dem Vorhergehenden.

## XXXII. Zinn.

Bestimmung des Zinns und der Oxyde desselben. — Das Zinn wird gewöhnlich in den metallischen Verbindungen desselben mit andern Metallen auf die Weise quantitativ bestimmt, dafs man es durch Kochen mit Salpetersäure in Zinnoxyd verwandelt, das in dieser Säure unauflöslich ist. Hat man hingegen Zinn in einer Auflösung als Zinnoxydul, so setzt man zu derselben Salpetersäure, und concentrirt die Flüssigkeit durch Einkochen; das Oxydul wird dadurch in Oxyd verwandelt, das unauflöslich in Salpetersäure und auch in Schwefelsäure ist. Wenn die Auflösung indessen eine grofse Menge von Chlorwasserstoffsäure enthält, so wird hierdurch

durch Zinnoxyd aufgelöst; in diesem Falle setzt man zu der Auflösung eine hinreichende Menge von Salpetersäure hinzu, und concentrirt sie durch Abdampfen so lange, bis die Chlorwasserstoffsäure theils zerstört, theils verjagt worden ist. Das erhaltene unlösliche Zinnoxyd wird darauf filtrirt und nach dem Glühen gewogen.

Auf dieselbe Weise verfährt man, wenn in einer Auflösung Zinnoxyd enthalten ist. Man kocht sie dann ebenfalls mit Salpetersäure, dampft sie bis zu einem geringen Volum ein, und filtrirt das ausgeschiedene Zinnoxyd. Auch wenn in der Flüssigkeit diejenige Art des Zinnoxyds enthalten ist, die aus dem Zinnchlorid erhalten wird und in kalter Salpetersäure auflöslich ist, so erhält man doch durch Behandlung mit Salpetersäure die andere Modification des Zinnoxyds, die in Salpetersäure unauflöslich ist. Es ist indessen nothwendig, um dies zu bewirken, dafs die Salpetersäure mit der Zinnchloridauflösung durch Abdampfen ziemlich stark concentrirt wird. Die Ausscheidung des unlöslichen Zinnoxyds erfolgt dann unter Entwickelung von rothen Dämpfen von salpetrichter Säure.

Aus einer Auflösung läfst sich das Zinnoxyd auch auf die Weise ziemlich gut fällen, dafs man sie mit Ammoniak sättigt, und eine Auflösung von bernsteinsaurem Ammoniak hinzufügt. Der Niederschlag läfst sich gut filtriren, und vollständig durch kaltes Wasser aussüfsen. Es wird beim Zutritt der Luft geglüht, und dadurch in Zinnoxyd verwandelt.

Enthält eine Auflösung, aufser Zinnoxydul oder Zinnoxyd, keine andere feuerbeständige Bestandtheile, so thut man gut, dieselbe, nach Behandlung mit einem Ueberschusse von Salpetersäure, bis zur Trocknifs abzudampfen und die abgedampfte Masse in einem Platintiegel zu glühen. Es bleibt dann nach dem Glühen reines Zinnoxyd zurück, weil von demselben durch's Glühen die Säuren verjagt werden können, wenn dieselben im freien Zustande flüchtig sind.

Auch Schwefelsäure wird vollständig durch's Glühen vom Zinnoxyd verjagt; doch ist es anzurathen, auf das im Platintiegel geglühte Zinnoxyd nach dem Wägen ein kleines Stückchen von trocknem kohlensauren Ammoniak zu legen, dann den Tiegel noch einmal stark zu glühen, und wiederum zu wägen. Durch dieses Mittel werden die letzten Spuren von Schwefelsäure oder von einer andern flüchtigen Säure vom Zinnoxyde vollständig verjagt.

Das Zinn kann, es mag als Oxydul oder Oxyd in einer Auflösung enthalten sein, durch Schwefelwasserstoffgas vollständig niedergeschlagen werden, wenn man die Auflösung hinlänglich mit Wasser verdünnt hat, und diese entweder neutral ist oder eine freie Säure enthält. Aus Oxydulauflösungen wird durch Schwefelwasserstoffgas ein braunes, aus Oxydauflösungen ein gelbes Schwefelzinn gefällt. Das gelbe Schwefelzinn, welches dem Zinnoxyde entsprechend ist, setzt sich weit langsamer ab, als das, welches dem Zinnoxydul entspricht. Wenn Zinnoxyd aus einer Auflösung durch Schwefelwasserstoffgas gefällt, und diese dann vollkommen damit gesättigt worden ist, so wird durch das freie Schwefelwasserstoffgas etwas gelbes Schwefelzinn aufgelöst erhalten, das aber vollständig sich niederschlägt, wenn die Flüssigkeit erst nach einiger Zeit filtrirt wird und nicht mehr nach Schwefelwasserstoffgas riecht. War in der Auflösung nur Zinnoxydul enthalten, so wird aus derselben, nach Sättigung der Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoffgas, das Schwefelzinn schneller gefällt; es mufs filtrirt werden, wenn die Flüssigkeit nach Schwefelwasserstoff riecht.

Das erhaltene Schwefelzinn könnte zwar auf einem gewogenen Filtrum filtrirt, und nach dem Trocknen könnte aus dem Gewichte desselben die Menge des Zinnoxyds oder des Zinnoxyduls, je nachdem es in der Auflösung enthalten war, berechnet werden; wenn man indessen nicht weifs, auf welcher Stufe der Oxydation das Zinn in der Auflösung gewesen ist, oder wenn man Mengun-

gen von beiden Oxyden gehabt hat, so kann dies nicht geschehen.

Die beste und einfachste Methode, um zu bestimmen, wie viel Zinn das Schwefelzinn enthalte, ist, es in Zinnoxyd zu verwandeln, aus dessen Gewicht man das des Zinnes berechnen kann. Dies geschieht auf folgende Weise: Nach dem Trocknen, das nicht vollständig zu geschehen braucht, legt man das Schwefelzinn in einen offenen Platintiegel, und erhitzt dasselbe so lange sehr gelinde, als sich noch schweflichte Säure entwickelt, die durch den Geruch erkannt werden kann. Erst wenn diese nicht mehr zu bemerken ist, wird es bis zum Glühen gebracht. Erhitzt man das gelbe Schwefelzinn plötzlich stark, so entweicht aus ihm die Hälfte des Schwefels, und es verwandelt sich in schwarzes Schwefelzinn, das leicht schmilzt, den Platintiegel dabei stark angreift, und im geschmolzenen Zustande sich sehr schwer in Zinnoxyd verwandelt, was aber vollständig geschieht, wenn die Röstung vorsichtig äufserst langsam und bei einer Temperatur statt findet, bei welcher das Schwefelzinn nicht schmelzen kann. — Man begeht übrigens fast keinen Fehler, wenn nicht alles schwarzes Schwefelzinn in Zinnoxyd verwandelt worden ist, da beide ein fast gleiches Atomengewicht besitzen. Doch wird, wie schon angeführt, dadurch der Platintiegel sehr verdorben. — Auf das erhaltene Zinnoxyd, das eine weifse Farbe haben mufs, legt man ein Stückchen kohlensaures Ammoniak, und bringt den Tiegel darauf zum starken Glühen. Man kann, wenn hierdurch ein kleiner Gewichtsverlust entsteht, dies noch einmal oder so oft wiederholen, bis nach zwei Glühungen und Wägungen das Gewicht unverändert bleibt. Durch das kohlensaure Ammoniak werden die letzten Spuren von erzeugter Schwefelsäure aus dem Zinnoxyd verjagt.

Das Zinnoxyd kommt in der Natur, mit geringen fremden Beimengungen verbunden, in einem solchen Zu-

einer Auflösung enthalten sein,
gas vollständig niedergeschlag
Auflösung hinlänglich mit Was
entweder neutral ist oder ein
Oxydulauflösungen wird durch
braunes, aus Oxydauflösungen
fällt. Das gelbe Schwefelzinn
entsprechend ist, setzt sich w
welches dem Zinnoxydul entsp
einer Auflösung durch Schwefe
diese dann vollkommen damit g
durch das freie Schwefelwassers
felzinn aufgelöst erhalten, das a
schlägt, wenn die Flüssigkeit e
wird und nicht mehr nach Sc
War in der Auflösung nur Zin
aus derselben, nach Sättigung
felwasserstoffgas, das Schwefe
muſs filtrirt werden, wenn die
wasserstoff riecht.

Das erhaltene Schwefelzin

ihrt worden sind. War Wismuth in der Legirung ent-
alten, so ist es wohl gut, dem Aussüfsungswasser etwas
alpetersäure hinzuzusetzen, damit das Zinnoxyd nicht mit
asischem Wismuthoxydsalze verunreinigt werde. — Auf
iese Weise trennt man das Zinn in metallischen Ver-
indungen vom Silber, Kupfer, Wismuth, Blei, Cadmium,
ückel, Kobalt, Zink, Eisen und Mangan.

Wenn Platin und Gold in der Legirung enthalten
ind, so würde vielleicht eine gute Methode, diese vom
Zinne zu trennen, die sein, die Legirung in einem Appa-
at, wie der ist, welcher S. 183. beschrieben worden ist,
mit Chlorgas zu behandeln. Es würde dadurch Zinnchlo-
id entstehen, das sich verflüchtigt, und dessen Dämpfe
vom Wasser in der Flasche würden aufgelöst werden. Es
würden Gold und Platin mit mehr oder weniger Chlor
verbunden zurückbleiben, je nachdem bei dem Versuche
eine stärkere oder schwächere Hitze würde angewandt
werden.

Trennung der Oxyde des Zinnes von den Oxyden des Urans, des Nickels, des Kobalts, des Zinks, des Eisens und des Mangans, den Erden und den Alkalien. — Alle diese Substanzen,
welche aus sauren Auflösungen durch Schwefelwasserstoff-
gas nicht gefällt werden, können, aufser vermittelst Salpe-
tersäure, von den Oxyden des Zinnes auch durch Schwe-
felwasserstoffgas getrennt werden. Es ist in den meisten
Fällen dann am besten, die Auflösungen durch Chlorwas-
serstoffsäure sauer zu machen. Sind die Verbindungen
dieser Oxyde mit den Zinnoxyden im festen Zustande,
so mufs man suchen, sie durch Chlorwasserstoffsäure auf-
zulösen. Sind sie in derselben unlöslich oder sehr schwer
löslich, so werden sie in vielen Fällen im gepulverten Zu-
stande durch Sieden mit concentrirter Schwefelsäure, die
mit wenigem Wasser verdünnt worden ist, gelöst. Die
Auflösung kann dann vorsichtig mit Wasser verdünnt,
und die Zinnoxyde aus derselben durch Schwefelwasser-

gen und damit glühen. Es w
dem kohlensauren Alkali entwi
allmählig geschehen mufs. Es
sichtsmaafsregeln zu beobach
schmelzen der Kieselsäure od
gen mit kohlensauren Alkalien
ständlich werden beschrieben
nicht angeführt werden sollen
schmelzen mit dem Alkali ist
ren löslich. In dieser Auflösun
Zinnoxyde, die mit demselben
den Beimengungen.

Trennung des Zinne
— Die Trennung des Zinne
mit nicht vielen Schwierigkei
nisches Zinn mit andern Me
die Metalllegirung mit Salpet
talle, von denen bisher gered
nannte edle Metalle, wie Plat
men, werden durch die Salp
Oxyde lösen sich, das Zinnox
Es ist dann am besten, die
dem ungelösten Zinnoxyd ab

die Menge der in ihnen enthaltenen Metalle zu bestimmen. Zu der abfiltrirten verdünnten Auflösung setzt man vorsichtig verdünnte Chlorwasserstoffsäure, so dafs sie sehr schwach sauer wird; es scheidet sich, unter Entwikkelung von Schwefelwasserstoffgas, Schwefelzinn aus. Die Flüssigkeit wird so lange bei gelinder Wärme digerirt, bis sie nicht mehr nach Schwefelwasserstoffgas riecht, darauf wird das Schwefelzinn abfiltrirt und auf die Weise in Zinnoxyd verwandelt, wie es oben angeführt worden ist.

Ist die Menge des Zinnes, das als Schwefelzinn im Schwefelwasserstoff-Ammoniak aufgelöst ist, nicht sehr bedeutend, und sind in dieser Auflösung aufser Zinn keine andere feuerbeständige Substanzen, so kann man die Auflösung bis zur Trocknifs abdampfen, und die trockene Masse vorsichtig glühen, wobei das Schwefelzinn in Zinnoxyd verwandelt wird.

Sollten in einer Auflösung Zinnoxyd oder Zinnoxydul und Silberoxyd enthalten sein, so müssen die Oxyde auf die so eben beschriebene Weise vermittelst Schwefelwasserstoff-Ammoniak, oder durch Salpetersäure getrennt werden. Man erhält ein unrichtiges Resultat, wenn man aus der sauren Auflösung vermittelst Chlorwasserstoffsäure das Silberoxyd als Chlorsilber fällt, weil mit demselben immer etwas Zinnoxyd niedergeschlagen wird.

Bestimmung der Mengen von Zinnoxydul und von Zinnoxyd, wenn beide zusammen vorkommen. — Sind in einer Auflösung Zinnoxydul und Zinnoxyd, oder Zinnchlorür und Zinnchlorid zusammen enthalten, und sollen die Mengen beider quantitativ bestimmt werden, so ist wohl die beste Methode hierzu folgende: Man giefst die Zinnauflösung nach und nach in eine Auflösung von Quecksilberchlorid, von welchem, durch das Zinnoxydul oder Zinnchlorür, ein Theil in Quecksilberchlorür verwandelt wird, das sich als ein unlöslicher, schuppig krystallinischer Niederschlag ausscheidet. Man filtrirt es auf einem gewogenen Filtrum, süfst

es aus, trocknet es bei sehr gelinder Wärme und wägt es dann. Aus dem Gewichte desselben berechnet man leicht die Menge des in der Flüssigkeit enthaltenen Zinnoxyduls oder Zinnchlorürs nach den diesem Werke beigefügten Tabellen. In einem andern Theile der Auflösung bestimmt man die Menge des Zinnes nach einer der Methoden, die oben angegeben worden sind, am besten durch Schwefelwasserstoffgas. Man kann dann leicht aus der Menge des Zinnes die des Zinnchlorids oder Zinnoxyds finden.

Bei der Fällung des Quecksilberchlorürs mufs man die Vorsicht anwenden, die Zinnauflösung in die Quecksilberchloridauflösung zu tröpfeln, und nicht umgekehrt; das Quecksilberchlorid mufs ferner im grofsen Ueberschusse vorhanden sein, weil das Quecksilberchlorür sonst zu metallischem Quecksilber reducirt werden könnte. Man mufs ferner das Ganze erwärmen, und das erhaltene Quecksilberchlorür erst nach längerer Zeit filtriren.

## XXXIII. Titan.

Bestimmung der Titansäure. — Das Titan wird am besten aus seinen Auflösungen, in welchen es als Titansäure enthalten ist, durch Ammoniak gefällt. Der Niederschlag ist voluminös und der gefällten Thonerde ähnlich. Man mufs hierbei ein grofses Uebermaafs von Ammoniak vermeiden, weil dadurch könnte bewirkt werden, dafs höchst geringe Spuren von Titansäure aufgelöst blieben. Es ist daher gut, nach der Fällung mit Ammoniak das Ganze an einem erwärmten Orte so lange stehen zu lassen, bis der gröfste Theil des überschüssig hinzugesetzten Ammoniaks sich verflüchtigt hat. Der voluminöse Niederschlag von Titansäure schwindet beim Trocknen sehr stark zusammen; er wird nach dem Trocknen geglüht, wobei eine Feuererscheinung statt findet, und dann gewogen; durch das Glühen bekommt er einen star-

ken Glanz und einen geringen Stich in's Bräunliche. Das Wägen mufs in einem gut bedeckten Platintiegel, gleich nach dem Erkalten, geschehen, weil sonst die Titansäure durch Anziehung von Feuchtigkeit etwas an Gewicht zunimmt.

Man hat die Titansäure aus ihren sauren Auflösungen oft auf die Art gefällt, dafs man die Flüssigkeit längere Zeit kochte, wodurch man die Titansäure in der Säure, in welcher sie aufgelöst war, unlöslich machte, und sie als einen schweren Niederschlag erhielt. Es bleibt indessen, wenn auch das Kochen längere Zeit fortgesetzt wird, immer ein Theil der Titansäure aufgelöst, und kann nicht anders erhalten werden, als wenn das Ganze bis zur Trocknifs abgedampft wird. Filtrirt man die durch's Kochen gefällte Titansäure, so geht die Flüssigkeit, so lange sie sauer ist, zwar klar durch's Papier; versucht man aber die Titansäure mit reinem Wasser auszuwaschen, so läuft dieses milchicht durch's Filtrum, und nimmt, bei fortgesetztem Aussüfsen, endlich alle Titansäure mit, so dafs nichts davon auf dem Filtrum zurückbleibt, selbst wenn man starkes Filtrirpapier angewandt hat. Man kann dies nur dadurch verhindern, dafs man zum Auswaschen sich eines Wassers bedient, das durch eine Säure sauer gemacht worden ist, wodurch aber immer etwas mehr Titansäure aufgelöst wird. — Nur wenn die Titansäure in Schwefelsäure gelöst ist, kann man sie, nach Berzelius, wenn die Auflösung mit vielem Wasser verdünnt worden ist, durch Kochen vollständig fällen.

Wegen der eben angeführten Ursachen kann die Titansäure nicht auf die Weise von andern Substanzen getrennt werden, dafs man die saure Auflösung kocht, und die gefällte Titansäure von den aufgelöst gebliebenen Substanzen abfiltrirt. Selbst wenn auch die Titansäure vollständig würde gefällt werden, was keinesweges der Fall ist, so würde doch das Aussüfsen derselben so viel Schwierigkeiten darbieten, dafs schon deshalb diese Methode der

Scheidung nicht angewandt werden könnte. Man hat vorgeschlagen, die durch's Kochen gefällte Titansäure mit Auflösungen von ammoniakalischen Salzen auszusüfsen, wodurch das Milchichtwerden der durch's Filtrum gehenden Flüssigkeit sollte vermieden werden; aber dies wird dadurch entweder nicht verhindert, oder die Titansäure verstopft dann die Poren des Papiers so völlig, dafs nichts vom Aussüfsungswasser durchgehen kann. Wenn man etwas Ammoniak zu demselben setzt, so kann man zwar bewirken, dafs die Flüssigkeit klar vom Filtrum abläuft; wenn aber die Substanz, welche von der Titansäure getrennt werden soll, durch Ammoniak fällbar ist, so geht der Zweck des Aussüfsens auf diese Weise ganz verloren.

Man hat auch vorgeschlagen, die saure Auflösung, wenn man die Fällung der Titansäure durch Kochen bewirkt hat, entweder ganz oder beinahe bis zur Trocknifs abzudampfen, und die abgedampfte Masse mit reinem oder sauer gemachtem Wasser zu behandeln; allein alle diese Methoden sind zu unvollkommen, um Resultate geben zu können, die sich der Wahrheit auch nur entfernt nähern. — Um die Titansäure von fremden Stoffen quantitativ zu trennen, mufs man daher auf eine andere Weise verfahren; es ist dies aber oft mit so grofsen Schwierigkeiten verbunden, dafs man noch lange nicht dahin gekommen ist, die Trennung derselben von allen Substanzen genau bewirken zu können.

Hat man Titansäure geglüht, so ist sie nach dem Glühen eben so vollkommen unlöslich in Chlorwasserstoffsäure, wie die in der Natur als Rutil vorkommende Titansäure. Ist sie dann nicht ganz rein, und will man mit Genauigkeit die Menge der fremden Beimengungen bestimmen, so mufs man sie im geschlämmten Zustande in einem gröfseren Platintiegel mit der drei- bis vierfachen Menge an kohlensaurem Kali oder Natron zusammen mengen und damit glühen. Das Glühen mufs vorsichtig und allmählig geschehen, weil sonst bei zu schnel-

ler und starker Erhitzung die Titansäure die Kohlensäure aus dem kohlensauren Alkali zu plötzlich austreiben würde, wobei durch Sprützen ein Verlust entstehen könnte. Man hat beim Zusammenschmelzen der Titansäure mit den kohlensauren Alkalien dieselben Vorsichtsmaafsregeln zu beobachten, wie beim Zusammenschmelzen der Kieselsäure oder der kieselsauren Verbindungen mit kohlensauren Alkalien. Da diese weiter unten umständlich beschrieben werden sollen, so ist es nicht nöthig, sie hier anzuführen. Das erhaltene titansaure Alkali ist in verdünnter Chlorwasserstoffsäure löslich; bei der Auflösung mufs man die Anwendung der Wärme vermeiden. In dieser Auflösung bestimmt man nun die Titansäure und die übrigen Substanzen, die mit ihr verbunden waren.

Man kann auch die geglühte Titansäure, um sie in Säuren auflöslich zu machen, mit concentrirter Schwefelsäure, welche mit eben so viel Wasser verdünnt worden ist, erhitzen, und nach der Auflösung dieselbe mit Wasser verdünnen. Auf dieselbe Weise kann der Rutil, so wie überhaupt alle in Säuren unlöslichen Verbindungen der Titansäure, aufgelöst werden.

Trennung der Titansäure von den Oxyden des Zinnes, des Goldes, des Platins, des Osmiums, des Iridiums, des Palladiums, des Quecksilbers, des Silbers, des Kupfers, des Wismuths, des Bleies und des Cadmiums. — Da die Titansäure aus sauren Auflösungen nicht durch Schwefelwasserstoffgas gefällt wird, so kann man sie hierdurch von allen diesen Metalloxyden trennen, da diese sich aus der sauren Auflösung durch dieses Gas als Schwefelmetalle fällen lassen.

Trennung der Titansäure von den Oxyden des Kobalts, des Zinks, des Eisens und des Mangans. — Von den Oxyden, welche aus einer neutralen oder alkalischen Auflösung durch Schwefelwasserstoff-Ammoniak als Schwefelmetalle niedergeschlagen wer-

den, wie die Oxyde des Kobalts, des Zinks, des Eisens und des Mangans, kann die Titansäure durch folgende Methode getrennt werden: Man setzt zu der Auflösung, welche gewöhnlich nur sauer sein kann, eine Auflösung von Weinsteinsäure, durch deren Zusatz nicht nur die Titansäure, sondern auch fast alle Oxyde, die mit dieser in der Flüssigkeit enthalten sein können, unfällbar durch Ammoniak werden. Darauf übersättigt man die Auflösung mit Ammoniak, wodurch kein Niederschlag entsteht, wenn die gehörige Menge von Weinsteinsäure angewandt worden ist. Zu dieser ammoniakalischen Auflösung setzt man Schwefelwasserstoff-Ammoniak, welches die Titansäure nicht fällt, hingegen die andern Oxyde als Schwefelmetalle niederschlägt. Man filtrirt diese und süfst sie mit Wasser aus, zu welchem etwas Schwefelwasserstoff-Ammoniak gesetzt worden ist. Um aus diesen Schwefelmetallen zu bestimmen, wie grofs die Menge des Oxyds in der Auflösung gewesen sei, behandelt man sie auf die Weise, wie es früher schon angegeben worden ist.

Schwieriger ist es nun, die Menge der Titansäure in der von den Schwefelmetallen abfiltrirten Flüssigkeit zu bestimmen. Ist aufser der Titansäure kein feuerbeständiger Bestandtheil darin enthalten, so braucht man nicht erst das überschüssig zugesetzte Schwefelwasserstoff-Ammoniak durch eine Säure zu zerstören, sondern man dampft die Auflösung bis zur Trocknifs ab, und glüht die trockene Masse beim Zutritt der Luft so lange in einem tarirten Platintiegel, oder in einer kleinen tarirten Platinschale, bis alle flüchtigen Bestandtheile sind verjagt worden und die Kohle der Weinsteinsäure vollständig verbrannt ist. Es bleibt dann nur die Titansäure zurück, deren Gewicht man bestimmt. Es hält indessen oft etwas schwer, die Kohle in einem Platintiegel über der Spirituslampe mit doppeltem Luftzuge gänzlich zu verbrennen; es geschieht aber leicht und vollständig, wenn man den tarirten Platintiegel in die Muffel eines kleinen

erhitzten Probierofens stellt. Enthält die angewandte Weinsteinsäure Kalkerde, was häufig der Fall zu sein pflegt bei der, welche man aus chemischen Fabriken bekommt, so ist die ganze Menge derselben in der Titansäure enthalten, deren Gewicht dadurch natürlich sehr vermehrt wird. In diesem Falle mufs man die erhaltene Titansäure in einem Platintiegel mit der dreifachen oder vierfachen Menge an trocknem kohlensauren Kali oder Natron zusammen mengen und schmelzen. Die geschmolzene Masse wird mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure übergossen, worin sie sich vollkommen auflöst, wenn dabei die Anwendung von Wärme vermieden wird. Die Auflösung verdünnt man mit Wasser, und fällt die Titansäure daraus durch Ammoniak.

Auf diese Weise trennt man die Titansäure vorzüglich von den Oxyden des Eisens, mit welchen sie Verbindungen bildet, die in der Natur vorkommen. Da aber die Titansäure gewöhnlich mit Eisenoxyd und mit Eisenoxydul zusammen verbunden ist, so mufs die Analyse mit zwei verschiedenen Mengen der Verbindung angestellt werden. Man löst beide gewogene Mengen in geschlämmtem und getrocknetem Zustande in einem Glase, das mit einem Glasstöpsel luftdicht verschlossen werden kann, in starker Chlorwasserstoffsäure auf; die Verbindungen lösen sich hierin bis auf einen sehr geringen Rückstand, der aus unreiner Titansäure besteht, auf. Zu der einen Auflösung setzt man Natriumgoldchloridauflösung, um durch die Menge des gefällten Goldes die Menge des in der Substanz enthaltenen Eisenoxyduls auf die Weise zu bestimmen, wie es S. 103. gezeigt worden ist. Man löst das gefällte und gewogene Gold darauf in schwachem Königswasser auf, wobei die unreine Titansäure ungelöst zurückbleibt; man glüht sie, bestimmt ihr Gewicht, und zieht es, als unwesentlich zur Verbindung gehörend, von der gewogenen Menge derselben ab. Zu der anderen Auflösung setzt man Schwefelwasserstoffwasser, um auf

fel abfiltrirte Flüssigkeit ve
und übersättigt sie mit Am
durch Schwefelwasserstoff-A
feleisen, und verwandelt die
gezeigt worden ist, in Eisen
des Eisens berechnet, die i
Mit der auf diese Weise g
muſs die übereinstimmen, w
senoxydul und Eisenoxyd ent
feleisen abfiltrirten Flüssigk
bestimmen.

Mosander (Poggen
S. 211.) hat nach einer a
dungen der Titansäure mit
lysirt. Eine gewogene Meng
getrockneten Verbindung w
in einem Strome von über Cl
nen Wasserstoffgase so lang
durch Reduction der Oxyde
was leicht in einer der Porc
röhre gesehen werden konnt
Wasserstoffgase folgenden W
Das Glühen wurde eine halb

dung zeigte die Menge des fortgegangenen Sauerstoffs. Der Rückstand, welcher im Wasserstoffgase erkaltet war, war etwas zusammengesintert. Nach dem Wägen wurde er mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure behandelt, wodurch sich das Eisen unter Entwickelung von Wasserstoffgas auflöst. Die letzten Theile des Eisens mufsten indessen durch eine stärkere Chlorwasserstoffsäure bei Digestion in der Wärme ausgezogen werden, weil die Gegenwart der Titansäure den Zutritt der Säure zu dem Eisen erschwerte. Die Titansäure blieb ungelöst.

Aus der Lösung des Eisens in Chlorwasserstoffsäure wurde dasselbe auf die bekannte Weise bestimmt. Waren in der Verbindung, aufser den Oxyden des Eisens und der Titansäure, noch andere Bestandtheile, so werden diese von den Eisenoxyden nach bekannten Methoden geschieden. — Wurde die Lösung, aus welcher Eisenoxyd gefällt worden war, zur Trocknifs abgedunstet und die trockene Masse geglüht, so wurde manchmal eine geringe Menge eines in Chlorwasserstoffsäure unlöslichen Rückstandes erhalten, welcher aus Titansäure, gemengt mit etwas Kieselsäure, bestand.

Die von der Chlorwasserstoffsäure ungelöste Titansäure war nie vollkommen rein; sie hatte ein mehr oder weniger bleigraues Ansehen. Nach dem Trocknen an offner Luft geglüht, wurde sie mehr oder weniger rostgelb, und verlor dabei ungefähr $\frac{1}{2}$ Procent ihres Gewichtes. Die graue Farbe rührte daher von einer kleinen Menge Kohle her.

Die Titansäure wurde darauf durch Kochen mit concentrirter Schwefelsäure, die mit etwas Wasser verdünnt worden war, gelöst. Die Schwefelsäure hinterliefs bisweilen eine geringe Menge von Kieselsäure ungelöst.

Die saure Auflösung wurde zur Verjagung des gröfseren Theils der überschüssigen Schwefelsäure verdunstet. Der Rückstand wurde in Wasser gelöst, und die Auflösung mit Schwefelwasserstoffgas behandelt, wodurch

von den Oxyden des Eise

Trennung der Tit

erde. — Die gröfsten Schw
der Trennung der Titansäu
nicht durch Schwefelwasser
wasserstoff-Ammoniak als S
gen werden können, hinge
ständig, wie die Titansäure,
von diesen Substanzen, na
kommt die Titansäure oft
doch ist bis jetzt keine Me
tativ von einander zu trenn
schaftliche Eigenschaften be

Trennung der Tita
den und der Yttererd
und der Yttererde, mit wel
tansäure in manchen in der
bindungen findet, ist diesel
nen. Man kann die Trenn
bewirken, dafs man die Auf
Wasser verdünnt, längere Z

**Trennung der Titansäure von der Beryllerde und Thonerde.** — Auf eine ähnliche Weise geschieht die Trennung der Titansäure von der Beryllerde und der Thonerde; sie kann nicht durch reine Kalilösung bewirkt werden, weil die Titansäure nicht unauflöslich darin ist.

**Trennung der Titansäure von der Talkerde.** — Von der Talkerde kann man die Titansäure durch Ammoniak trennen, wenn man vorher so viel Chlorwasserstoff-Ammoniak zu der Auflösung setzt, dafs die Talkerde durch Ammoniak nicht gefällt wird.

**Trennung der Titansäure von der Kalkerde.** — Von der Kalkerde, mit welcher die Titansäure zusammen in dem Mineral, das man Sphen oder Titanit nennt, vorkommt, trennt man die Titansäure sehr gut durch Ammoniak. Die gefällte Titansäure mufs beim Filtriren so viel wie möglich gegen den Zutritt der atmosphärischen Luft geschützt werden, damit sie nicht durch kohlensaure Kalkerde verunreinigt wird.

**Trennung der Titansäure von der Strontianerde und der Baryterde.** — Von diesen Erden trennt man die Titansäure durch Schwefelsäure, wodurch dieselben gefällt werden.

**Trennung der Titansäure von den Alkalien.** — Von den feuerbeständigen Alkalien trennt man die Titansäure durch Ammoniak.

Ist die Titansäure mit feuerbeständigen Basen verbunden, so sind diese Verbindungen, selbst nachdem sie geglüht worden sind, in Chlorwasserstoffsäure auflöslich. Dies ist z. B. der Fall bei den in der Natur vorkommenden Verbindungen der Titansäure mit Eisenoxydul, Eisenoxyd und Kalkerde. Auch die künstlich bereiteten Verbindungen der Titansäure mit Kali und Natron lösen sich, wenn sie nicht zu wenig Alkali und zu viel Titansäure enthalten, noch nach dem Glühen in Chlorwasserstoffsäure auf. Sollen die in der Natur vorkommenden

lich bleibt eine geringe Qu
gelöst zurück, deren Meng
mäſsige Erwärmung bewirk
Verbindungen sich schnelle
auflösen, doch muſs man
weil eine etwas stärkere E
tansäure als einen unlöslich
würde.

Leichter können die in
löslichen Verbindungen dur
verten Zustande mit kohlens
Behandlung der geschmolze
stoffsäure, oder durch Diges
felsäure, auf die Art, wie es
löslich gemacht werden.

## XXXIV.

**Bestimmung des A**
**monoxyde.** — Das Antimo
lösungen, es mag in denselbe
Säure, oder als Antimonsäure
vollständig niederschlagen, da

n in's Gelbe über; doch hängt auch oft von der stär- ren oder geringeren Verdünnung der Flüssigkeit die erschiedenheit der Farbe ab, so dafs unter gewissen mständen ein Niederschlag von Schwefelantimon, der aus ner Auflösung von Antimonsäure gefällt worden ist, ganz th aussehen kann, was besonders der Fall ist, wenn e Auflösung der Antimonsäure nur durch organische üren, nicht durch Chlorwasserstoffsäure bewirkt wor- n ist, und diese ganz darin fehlt, in welchem Falle ich das Antimon schwierig vollständig durch Schwefel- asserstoffgas abgeschieden wird, und schwer durch rei- es Wasser auszusüfsen ist.

Man hat angegeben, dafs Antimon aus Auflösungen, elche Chlorwasserstoffsäure enthalten, vermittelst Schwe- lwasserstoffgas nicht als reines Schwefelantimon gefällt ürde, sondern dafs dasselbe immer noch Chlorantimon ithielte, selbst wenn so lange Schwefelwasserstoffgas urch die Auflösungen geleitet würde, bis dasselbe stark rwalte. Diese Thatsache ist indessen nicht richtig, wenn is erhaltene Schwefelantimon gut ausgesüfst worden ist, as nur dann schwierig ist, wenn die Menge desselben ıfserordentlich bedeutend ist.

Da die meisten concentrirten sauren Auflösungen des ntimons bei der Verdünnung mit Wasser zersetzt wer- n und einen weifsen Niederschlag bilden, so ist es gut, ır der Verdünnung derselben mit Wasser reine Wein- einsäure in gehöriger Menge hinzuzusetzen. Wenn dies schehen ist, kann man jede Antimonauflösung mit so elem Wasser verdünnen, wie man will, ohne dafs sie durch milchicht wird. Es ist rathsam, so viel wie mög- h dies zu beobachten, denn es ist immer besser, Schwe- lwasserstoffgas durch eine klare, als durch eine mil- ichte Flüssigkeit zu leiten, da oft, bei nicht gehöriger orsicht, etwas von dem Niederschlage, besonders wenn schwer ist, der Einwirkung des Schwefelwasserstoff- ses entgehen kann.

Hat man so lange Schwefelwasserstoffgas durch
Lösung strömen lassen, dafs diese ganz damit gesä
ist und stark danach riecht, so läfst man die Flüssig
bei höchst gelinder Wärme so lange stehen, bis der
ruch nach Schwefelwasserstoffgas verschwunden ist. I
Vorsicht ist durchaus nöthig, weil in der mit Schw
wasserstoffgas gesättigten Flüssigkeit nicht ganz unbe
tende Spuren von Schwefelantimon aufgelöst bleiben,
sich vollständig fällen, wenn kein freier Schwefelwa
stoff mehr in der Auflösung enthalten ist. Dies ist
sonders der Fall, wenn in der Auflösung antimoni
Säure oder Antimonsäure, weniger wenn darin Anti
oxyd enthalten war. Das Schwefelantimon filtrirt
darauf auf einem genau gewogenen Filtrum, süfst e
reinem Wasser aus, und trocknet es bei äufserst g
der Wärme so lange, bis es nichts mehr am Ge
verliert; alsdann wird es gewogen.

Nur in sehr wenigen Fällen ist es rathsam, au
Gewichte des Schwefelantimons den Gehalt an Ant
zu berechnen. Es kann dies nur in den Fällen stat
den, wenn man mit Bestimmtheit weifs, dafs in der
lösung das Antimon als Oxyd vorhanden war. D
der Fall, wenn Antimonoxyd, oder Schwefelantimo
bindungen in concentrirter Chlorwasserstoffsäure
löst worden sind. Aber auch dann ist in dem Sch
antimon schon eine gewisse Menge überschüssigen S
fels vorhanden, der sich aus der Auflösung, durch
setzung des darin aufgelösten freien Schwefelwasse
an der Luft, abgeschieden hat, so dafs auch in d
Falle die Bestimmung des Antimons als Schwefelan
unsicher wird. Bei Auflösungen in Königswasser ha
immer Mengungen von mehreren Oxydationsstufe
Antimons, und bei Gegenwart der Weinsteinsäure
man aus den Auflösungen der antimonichten Säu
Schwefelantimon, dafs nicht dieser Oxydationsstufe
dern der Antimonsäure entspricht.

Will man indessen aus dem Gewichte eines getrockneten Schwefelantimons, das aus einer Antimonoxydauflösung niedergeschlagen worden ist, die Menge des Antimons oder des Antimonoxyds berechnen, so mufs man nie versäumen, eine kleine Quantität davon in concentrirter Chlorwasserstoffsäure aufzulösen. Löst es sich darin, unter Entwickelung von Schwefelwasserstoffgas vollständig auf, so kann man wohl sicher sein, dafs das Schwefelantimon dem Antimonoxyd entspricht; bleibt indessen bei der Auflösung Schwefel ungelöst, so mufs man untersuchen, wie viel Antimon in einer gewogenen Quantität des Schwefelantimons enthalten ist, und daraus den ganzen Gehalt an Antimon bestimmen. Dies mufs immer geschehen, wenn das Antimon auf einer höhern Oxydationsstufe in der Auflösung enthalten war, aus welcher es durch Schwefelwasserstoffgas gefällt worden ist.

Um das erhaltene Schwefelantimon auf seinen Gehalt an Antimon zu untersuchen, kann man auf zweierlei Weise verfahren. Die eine Methode ist folgende: Man schüttet, wenn das getrocknete Schwefelantimon genau mit dem Filtrum gewogen ist, die gröfsere Quantität davon, oder so viel, als sich ohne Reiben des Filtrums davon trennen läfst, in einen Kolben, und wägt das Filtrum mit dem noch daran hängenden Schwefelantimon, um genau die Menge von Schwefelantimon zu erfahren, welche zum Versuche angewandt wird. In den Kolben tröpfelt man nach und nach mit der gröfsten Behutsamkeit rauchende Salpetersäure, und vermeidet jedes Sprützen, das durch die sehr heftige Einwirkung derselben entstehen kann. Man giefst darauf mehr Salpetersäure hinein, und fügt dann so viel Chlorwasserstoffsäure hinzu, dafs das Antimon vollständig aufgelöst wird. Wendet man statt der rauchenden Salpetersäure schwächere Salpetersäure, oder nicht sehr starkes Königswasser an, so kann dadurch aus dem sehr fein zertheilten Schwefelantimon eine geringe Spur von Schwefelwasserstoffgas ent-

ber Schwefel ungelöst zurü
ser aufgelöst worden ist.
Schwefel vollständig, wenn
tersäure angewandt hat; w
ist doch die Menge desselbe
setzt zu der Auflösung ei
Weinsteinsäure und verdü
filtrirt man den etwa zurü
nem sehr kleinen gewoge
sorgfältig bei äuſserst gelind
Gewicht. Zu der abfiltrirt
Auflösung von Chlorbaryu
schlag entsteht; dann erwä
ſsig, damit der Niederschla
erde sich gut absetze. Di
süſst. Das Aussüſsen der
fordert in diesem Falle, we
tersäure, viel Zeit; es ist g
zuwenden. Nach dem Troc
stimmt das Gewicht derselbe
in ihr enthaltene Menge vo

tität Antimon. — War die Menge der Weinsteinsäure sehr bedeutend, welche zu der Antimonauflösung gesetzt wurde, so enthält die gefällte schwefelsaure Baryterde eine kleine Menge von weinsteinsaurer Baryterde, welche durch's sorgfältigste Auswaschen nicht von ihr getrennt werden kann. Durch's Glühen verwandelt sie sich in kohlensaure Baryterde. Bei genauen Analysen muſs daher nach dem Glühen und Wägen der schwefelsauren Baryterde, wenn die Menge derselben nur einigermaſsen bedeutend ist, dieselbe mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure digerirt werden. Man filtrirt die Auflösung, und fällt aus ihr vermittelst einiger Tropfen verdünnter Schwefelsäure die aufgelöste Baryterde als schwefelsaure Baryterde, deren Gewicht man bestimmt. Man berechnet aus demselben die entsprechende Menge von kohlensaurer Baryterde, und zieht das Gewicht derselben von dem der früher erhaltenen schwefelsauren Baryterde ab.

Die andere Methode, um aus dem Schwefelantimon den Gehalt an Antimon zu bestimmen, besteht darin, daſs man eine gewogene Quantität von Schwefelantimon in einer Atmosphäre von Wasserstoffgas erhitzt, wodurch man regulinisches Antimon erhält, dessen Gewicht man bestimmt. Man bedient sich hierzu eines eben solchen Apparats, wie bei der Reduction des Kobaltoxyds gebraucht wird, und wie er oben, S. 116., abgebildet ist. Wenn das erhaltene Schwefelantimon auf einem gewogenen Filtrum getrocknet und gewogen worden ist, nimmt man die gröſsere Quantität davon, und legt sie in den genau gewogenen Apparat, der aus einer Glaskugel besteht, an welche zu beiden Seiten Glasröhren angelöthet sind. Man sucht alles in die Kugel zu bringen, und reinigt mit der Fahne einer Feder die Glasröhren zu beiden Seiten der Kugel; alsdann wägt man den Apparat, und erfährt dadurch die Menge des Schwefelantimons, die zum Versuche angewandt wird. Man leitet nun trocknes Wasserstoffgas durch den Apparat, und erhitzt, wenn dieser

ganz damit angefüllt ist, die Kugel mit dem Schwefelantimon sehr allmählig. Ist das Schwefelantimon so zusammengesetzt, dafs es dem Antimonoxyd entspricht, so verwandelt sich aller Schwefel in Schwefelwasserstoffgas, und Antimon bleibt zurück; ist es aber eine höhere Schwefelungsstufe des Antimons, oder ist es eine Mengung von mehreren Schwefelungsstufen, so bleibt gleichfalls metallisches Antimon zurück, es sublimirt aber zuerst Schwefel, und darauf bildet sich Schwefelwasserstoffgas. Der Schwefel setzt sich zuerst in dem obern Theil der Kugel ab, er wird aber durch die fortgesetzte Hitze und durch den Strom des Wasserstoffgases immer weiter nach dem Ende der Glasröhre getrieben, welche der Entbindungsflasche am entferntesten ist. Durch eine kleine Spirituslampe treibt man den Schwefel, so wie er sich sublimirt, aus der Röhre, und wenn kein neuer Schwefel und keine Entwickelung von Schwefelwasserstoffgas mehr bemerkt wird, läfst man das Ganze erkalten, während das Wasserstoffgas noch fortwährend entwickelt wird. Nach dem vollständigen Erkalten nimmt man den Apparat aus einander und wägt ihn. Der Gewichtsverlust, den man findet, besteht in Schwefel; das Zurückbleibende ist Antimon.

Diese Methode giebt nur bei gehöriger Vorsicht ein genaues Resultat. Es ist nicht zu vermeiden, dafs ein kleiner Theil des Antimons sublimirt, der sich theils an die obere Fläche der Kugel ansetzt, theils auch, wenn die Hitze während der Operation sehr stark ist, bis in die Röhre fortgeht; wird dagegen eine schwächere Hitze angewandt, so wird aus dem Schwefelantimon nicht vollständig aller Schwefel ausgetrieben. Von dem Antimon wird ein aufserordentlich geringer Theil von dem Wasserstoffgase wirklich fortgeführt, weshalb dieses zuletzt auch mit einer Flamme brennt, die einen fast unmerklichen Antimonrauch ausstöfst, und an der Mündung der Röhre, wo das Gas entzündet wird, eine höchst gerin

Spur von Antimonoxyd absetzt. Aus diesem Grunde erhält man bei den meisten Analysen etwas weniger Antimon und mehr Schwefel, als man eigentlich erhalten sollte, da aus dem Gewichtsverluste die Menge des Schwefels bestimmt wird; es beträgt indessen die Menge Antimon, die auf diese Weise verloren geht, gewöhnlich bei gehöriger Vorsicht nur $\frac{1}{4}$ Procent, bei minderer Vorsicht kann dieselbe indessen ein halbes bis ganzes Procent ausmachen. — Je langsamer man das Schwefelantimon im Anfange erhitzt, um so weniger verflüchtigt sich von dem Antimon. Zuletzt nur mufs man auf kurze Zeit eine stärkere Hitze geben. Das reducirte Antimon fliefst dabei nicht zu einem einzigen Korne zusammen, sondern bildet mehrere kleine metallische Körner. Hat man während des Strömens des Wasserstoffgases das Schwefelantimon sehr lange Zeit gelinde erhitzt, so erhält man das reducirte Antimon mit Krystallflächen, die demselben durch ihren Glanz eine schwärzere Farbe geben, als das durch eine stärkere Hitze reducirte Antimon besitzt.

Jede höhere Schwefelungsstufe des Antimons könnte man zwar durch Erhitzen beim Ausschlufs der Luft in die niedrigste Schwefelungsstufe verwandeln, und hieraus den Gehalt an Antimon berechnen, doch giebt dies kein genaues Resultat, theils weil die niedrigste Schwefelungsstufe des Antimons selbst nicht ganz feuerbeständig ist, theils weil durch die atmosphärische Luft in der kleinen Retorte, oder in dem Kolben, worin der Versuch geschehen müfste, etwas Antimonoxyd würde erzeugt werden, welches mit dem sublimirten Schwefel im Halse der Retorte eine Verbindung von Schwefelantimon und Antimonoxyd bilden würde. Dies läfst sich indessen vermeiden, wenn die Erhitzung in einer Atmosphäre von Kohlensäuregas bewerkstelligt wird.

T r e n n u n g  d e s  A n t i m o n s  v o n  a n d e r n  M e t a l l e n. — Was die Trennung des Antimons von andern

Metallen betrifft, so bedient man sich dazu bei regulinischen Antimonverbindungen oft der Salpetersäure, welche das Antimon oxydirt und das Oxyd unaufgelöst zurück läfst, während die Oxyde der andern Metalle in der Salpetersäure aufgelöst werden. Man erhält indessen bei der Scheidung der Antimonverbindungen durch Salpetersäure kein so genaues Resultat, wie beim Gebrauch derselben Säure zur Trennung des Zinnes von andern Metallen. Das Antimonoxyd ist in Salpetersäure nicht so unlöslich, wie das Zinnoxyd, weshalb die vom Antimonoxyd abfiltrirte Flüssigkeit, aufser den aufgelösten Oxyden, nicht unbeträchtliche Spuren von Antimonoxyd enthält. Für einen technischen Zweck zwar würde die Analyse der Antimonverbindungen vermittelst Salpetersäure ein hinreichend genaues Resultat geben; aber bei einer wissenschaftlichen Untersuchung der metallischen Verbindungen, welche Antimon enthalten, darf diese Methode nicht angewendet werden. Die beste Methode, dasselbe von andern Metallen zu trennen, ist, die Verbindung in Königswasser aufzulösen, und das aufgelöste Antimon theils durch Schwefelwasserstoffgas, theils durch Schwefelwasserstoff-Ammoniak von den andern Metallen zu scheiden.

Trennung des Antimons vom Zinne. — Von den Metallen, von denen im Vorhergehenden die Rede gewesen ist, kann das Antimon, oder von den Oxyden dieser Metalle können die Oxyde des Antimons durch Methoden, die weiter unten werden angeführt werden getrennt werden, ausgenommen vom Zinn oder von den Zinnoxyden; denn Zinn und Antimon, so wie Zinnoxyd und Antimonoxyd, verhalten sich gegen Reagentien, welche beide auflösen oder fällen, sehr ähnlich.

Die Trennung und quantitative Bestimmung derselben geschieht, nach Gay-Lussac (*Annales de Chimie et de Physique, T. XLVI. p.* 222.), auf folgende Weise: Sind beide Metalle in einer Auflösung von Chlorwasserstoff

säure enthalten, und ist das Gewicht beider bekannt, so wird in die Auflösung, nachdem zu derselben ein Ueberschufs von Chlorwasserstoffsäure gesetzt worden ist, wenn sie denselben nicht schon enthielt, ein Blech von reinem Zinn gesetzt, welches das Antimon als ein schwarzes Pulver niederschlägt. Die Fällung geschieht nicht vollständig in der Kälte, oder würde wenigstens sehr viel Zeit erfordern; wenn indessen das Ganze sehr gelinde auf der Kapelle erhitzt wird, so geschieht sie vollständig, wenn man Sorge trägt, in der Flüssigkeit einen Ueberschufs von Säure zu erhalten. Das Antimon wird darauf auf einem gewogenen Filtrum filtrirt, ausgewaschen, und bei gelinder Hitze so lange getrocknet, bis das Gewicht desselben bestimmt werden kann. Die Menge des Zinnes findet man durch den Verlust.

Hat man eine Legirung von Zinn und Antimon zu untersuchen, so löst man dieselbe, nachdem ihr Gewicht bestimmt worden ist, in Chlorwasserstoffsäure auf, zu welcher man nach und nach kleine Mengen von Salpetersäure setzt. Sind beide Metalle in einer Auflösung enthalten, und kennt man nicht die Menge beider Metalle zusammengenommen, so kann man aus einem bestimmten Theile der Auflösung beide Metalle gemeinschaftlich durch Zink fällen, und in einem andern die Menge des Antimons durch Zinn bestimmen.

Trennung des Antimons vom Quecksilber, Silber, Kupfer, Wismuth, Blei, Cadmium, Kobalt, Zink, Eisen und Mangan; ferner vom Golde und Platin. — Die Oxyde, welche aus sauren Auflösungen durch Schwefelwasserstoffgas gefällt werden, können gröfstentheils von dem Antimon durch Behandlung mit Schwefelwasserstoff-Ammoniak getrennt werden, da alle Schwefelungsstufen des Antimons hierin auflöslich sind. Auf dieselbe Weise können auch die Metalloxyde, welche nur aus neutralen oder alkalischen Auflösungen sich durch Schwefelwasserstoff-Ammoniak als Schwefel-

metalle niederschlagen lassen, von den Oxyden des Antimons geschieden werden. Das Verfahren dabei ist folgendes: Die oxydirte oder die metallische Verbindung wird in einem kleinen Kolben durch concentrirte Chlorwasserstoffsäure aufgelöst; ist sie hierin nicht ganz löslich, wie dies fast immer der Fall ist, so wendet man statt derselben Königswasser an. Die concentrirte Auflösung wird im Kolben mit Ammoniak übersättigt, wodurch fast immer ein sehr starker Niederschlag entsteht, indem fast Alles gefällt wird. Man fügt darauf eine hinlängliche Menge von Schwefelwasserstoff-Ammoniak hinzu, und verkorkt den Kolben. Gewöhnlich entsteht dadurch in der Kälte eine voluminöse schwarzbraune Fällung, weil auch zuerst ein sehr grofser Theil des gebildeten Schwefelantimons mit den andern unlöslichen Schwefelmetallen sich ausscheidet; aber durch Digestion bei gelinder Wärme wird der Niederschlag immer weniger voluminös und schwarz gefärbt.

Je mehr das Schwefelwasserstoff-Ammoniak freien Schwefel enthält, um so besser geschieht die Trennung, da in diesem Falle das Schwefelantimon weit leichter aufgelöst wird. Es ist daher gut, in dem Schwefelwasserstoff-Ammoniak eine kleine Menge von gepulvertem Schwefel aufzulösen. Wenn kein Mangan, oder Zink, oder Cadmium vorhanden, und der Niederschlag ganz schwarz geworden ist, kann man das Ganze vollständig erkalten lassen und dann filtriren; vorher wird aber noch Wasser hinzugesetzt. Das Filtriren und Aussüfsen mufs ohne Unterbrechung hinter einander geschehen; auch darf man zum Aussüfsen kein reines, sondern nur mit Schwefelwasserstoff-Ammoniak gemischtes Wasser nehmen. Die filtrirte Flüssigkeit enthält alles Antimon als Schwefelantimon aufgelöst; man fällt es daraus durch verdünnte Chlorwasserstoffsäure, oder durch Essigsäure, womit man vorsichtig die Auflösung schwach sauer macht.

Das so erhaltene Schwefelantimon ist gemengt mit

chwefel, der bei Zersetzung des überschüssigen Schwe-
lwasserstoff-Ammoniaks sich ausgeschieden hat. Man
läst die Flüssigkeit über dem Niederschlage bei höchst
elinder Wärme so lange stehen, bis sie nicht mehr nach
chwefelwasserstoffgas riecht; dann filtrirt man das Schwe-
lantimon auf einem gewogenen Filtrum und trocknet es.
Nach dem Trocknen wird es gewogen, und nach einer
er Methoden, die oben angegeben worden sind, analy-
irt. — Die durch Schwefelwasserstoff-Ammoniak gefäll-
en Schwefelmetalle werden mit Salpetersäure, oder mit
Königswasser behandelt und nach den Methoden von ein-
nder getrennt, die früher angegeben worden sind.

Es ist hierbei zu bemerken, dafs es durchaus noth-
endig ist, die zu analysirende Verbindung, vor der Be-
andlung mit Schwefelwasserstoff-Ammoniak, in Säuren
ufzulösen, und die Auflösung mit Ammoniak zu über-
ttigen; dies ist auch dann nöthig, wenn die Verbin-
ung oxydirt ist. Selbst wenn die Substanz sehr fein
epulvert ist, darf man sie nicht unmittelbar mit Schwe-
lwasserstoff-Ammoniak übergiefsen, weil ganz trockne
xyde sehr unvollständig dadurch in Schwefelmetalle um-
eändert werden.

Die Metalle, welche auf diese Weise vom Antimon
etrennt werden können, sind: Mangan, Eisen, Zink, Ko-
alt, Cadmium, Blei, Wismuth, Kupfer, Silber und Queck-
ilber. Wenn Quecksilber mit dem Antimon verbunden
ar, mufs man nach dem Zusatze von Schwefelwasser-
toff-Ammoniak das Ganze vollständig erkalten und län-
ere Zeit stehen lassen, ehe man es filtriren kann. Was
ier im Allgemeinen von den Metallen gesagt ist, gilt
uch von den Oxyden derselben. Gold und Platin hin-
egen können nicht auf diese Weise vom Antimon ge-
rennt werden, da ihre Schwefelmetalle, wie das Schwe-
elantimon, in Schwefelwasserstoff-Ammoniak auflöslich
ind.

Eine andere Methode, metallisches Antimon von den

meisten andern Metallen zu trennen, ist folgende: M
leitet über eine gewogene Quantität der Metalllegiru
Chlor, indem man sich dazu eines solchen Apparats b
dient, wie S. 183. abgebildet ist. Läſst die Legirung si
pulvern, so wendet man sie im gepulverten Zustand a
Ist dies nicht der Fall, so nimmt man die Stücke der Le
girung so klein als man sie erhalten kann. Die Glasku
gel *e*, an welche zu beiden Seiten Glasröhren angelöth
sind, wird zuerst leer, und dann mit der zu untersuchen
den Legirung gewogen; hierauf biegt man die eine Glas
röhre rechtwinklicht, stellt den Apparat zusammen, un
leitet die rechtwinklicht gebogene Glasröhre in die Fla
sche *k*. Diese ist bis zur Hälfte, oder bis zum dritte
Theile ihres Volumens mit einer schwachen Auflösun
von Weinsteinsäure, zu welcher man Chlorwasserstoff
säure gesetzt hat, angefüllt. Die Glasröhre steht einig
Linien tief unter der Oberfläche der Flüssigkeit. Wen
der Apparat mit Chlorgas angefüllt ist, erwärmt man seh
vorsichtig die Glaskugel. Die Metalle verwandeln sich
dadurch in Chlormetalle, von denen das flüchtige Chlor
antimon überdestillirt und durch die Flüssigkeit in de
Vorlage zersetzt wird. Die Weinsteinsäure und die Chlor
wasserstoffsäure verhindern, sobald sie beide in hinreichen
der Menge vorhanden sind, das Milchichtwerden der Flüs
sigkeit. Wenn sich nichts Flüchtiges mehr entwickel
läſst man die Kugel erkalten.

Bei Untersuchungen dieser Art tritt ein Umstand ei
der oft die Analyse sehr ungenau macht. In der Kält
werden die meisten Legirungen des Antimons nicht be
sonders angegriffen. Wenn man indessen die Verbin
dung anfängt zu erwärmen, so absorbirt sie mit eine
Male so viel Chlorgas, daſs sie zu glühen anfängt, un
die Flüssigkeit der Vorlage sehr leicht in die Kugel
steigen kann. Es ist daher nothwendig, daſs, wenn ma
anfangen will die Legirung zu erhitzen, man vorher di
Röhre aus der Flüssigkeit zieht, so daſs die Mündun

erselben einige Linien von der Oberfläche der Flüssig-
eit entfernt ist. So wie man an einem Stücke der Le-
irung die Feuererscheinung bemerkt, hört man sogleich
uf zu erhitzen.

Man schneidet, nach dem Versuche, den gröfsten
Theil der rechtwinklicht gebogenen Glasröhre ab, und
spült diese vollständig mit Wasser aus, welches man noch
in die Flasche *k* thut. Die hierin befindliche Flüssig-
keit verdünnt man mit Wasser, und fällt daraus durch
Schwefelwasserstoffgas das Antimon als Schwefelantimon.
Die in der Glaskugel befindlichen Chlormetalle wägt man,
um die Menge derselben zu bestimmen. Man unterläfst
dies jedoch, wenn Kupfer oder einige andere Metalle in
der Legirung enthalten sind, deren Menge nicht aus dem
Gewicht der erhaltenen Chlormetalle berechnet werden
kann. Das Wägen geschieht entweder so, dafs man das
Gewicht des Apparates bestimmt, nachdem ein Theil der
gebogenen Glasröhre abgeschnitten ist, die Chlormetalle
alsdann in Wasser auflöst, und den leeren Apparat wie-
derum wägt, oder auch auf die Weise, dafs man den ab-
geschnittenen Theil der Glasröhre, der gut ausgespült und
getrocknet worden ist, gemeinschaftlich mit der Glasku-
gel wägt, wodurch sich das Gewicht der Chlormetalle er-
giebt, da die Glaskugel schon vorher gewogen ist. Dies
letztere Verfahren ist vorzüglich dann zu beobachten,
wenn man Chlormetalle hat, die in Wasser und in Säu-
ren unlöslich sind, wie z. B. Chlorsilber. Die Analyse
der Chlormetalle geschieht nach Regeln, die im Vorher-
gehenden angegeben worden sind. Ist Chlorsilber mit
andern Chlormetallen in der Glaskugel enthalten, so be-
handelt man sie mit Wasser und etwas Säure, wozu man
am besten Chlorwasserstoffsäure nehmen kann; dann setzt
man viel Wasser hinzu, erwärmt das Ganze, und filtrirt
von dem ungelösten Chlorsilber, dessen Menge man be-
stimmt, die Flüssigkeit ab. Aus dieser fällt man nun nach
den früher angeführten Methoden die übrigen Metalle,

und bestimmt ihr Gewicht. — Auf diese angeführte Weise kann das Antimon vom Kobalt, Nickel, Blei, Kupfer, Silber, Platin und Gold getrennt werden. Wenn Blei zugegen ist, darf die Kugel aber nicht zu stark erhitzt werden.

Es ist indessen diese Methode nicht so sehr zu empfehlen, wie die, nach welcher man das Antimon aus Auflösungen durch Schwefelwasserstoffgas fällt, oder es durch einen Ueberschufs von Schwefelwasserstoff-Ammoniak auflöst. Die Anwendung dieser Methode ist aber, wie noch weiter unten wird angezeigt werden, ganz vorzüglich und allen übrigen vorzuziehen, wenn Schwefelantimon von andern Schwefelmetallen getrennt werden soll. Die metallischen Legirungen werden aber durch Chlor schwerer zersetzt, als die Schwefelmetalle, und dann findet bei der Analyse vieler Legirungen durch Chlor oft der Fall statt, dafs das zurückbleibende Chlormetall, wenn es schmelzbar ist, kleine Antheile der noch unzerlegten Legirung umhüllt, und sie gegen die Einwirkung des Chlorgases schützt, vorzüglich, wenn die Legirung nicht gepulvert werden kann.

Man hat versucht, das Antimon von manchen edlen Metallen, namentlich vom Silber, auf einer Kapelle in der Muffel eines Probierofens abzutreiben, wobei das Antimon sich zu Antimonoxyd oxydirt und als Rauch verflüchtigt, während das Silber zurückbleibt und gewogen wird. Indessen, wenn eine Legirung, die blofs aus Silber und Antimon besteht, auf diese Weise auf einer Kapelle von Knochenasche so lange in der Muffel geglüht wird, bis kein Antimonrauch mehr bemerkbar ist, so erhält man, nach von Bonsdorff (Schweigger's Jahrbuch, Bd. XXXIV. S. 235.), einen Silberregulus, dessen Oberfläche matt und graulich ist, und der ungefähr noch ein Procent Antimon enthält, weshalb er sich auch nicht ganz vollständig in Salpetersäure auflöst. Wenn aber der erhaltene Regulus mit ungefähr dem Fünffachen seines

s Gewichtes an reinem Blei noch einmal abgetrieben
ird, bis das Blicken des Silbers sich zeigt, so ist der
haltene Silberregulus frei von Antimon. — Auf ähnli-
he Weise würde man auch Antimon vom Golde tren-
en können.

Trennung des Antimons vom Uran, Nickel,
Kobalt, Zink, Eisen und Mangan. — Besser noch
ls vermittelst Schwefelwasserstoff-Ammoniak kann man
n Auflösungen das Antimon von den Oxyden der ge-
nnten Metalle trennen, wenn man durch die saure, mit
Weinsteinsäure versetzte und darauf mit Wasser verdünnte
Auflösung vermittelst eines Stromes von Schwefelwasser-
stoffgas das Antimon als Schwefelantimon unter den Vor-
sichtsmaafsregeln fällt, die oben angegeben sind. Aus der
vom Schwefelantimon abfiltrirten Flüssigkeit kann man in-
essen, wegen der Gegenwart der Weinsteinsäure, die auf-
elösten Oxyde nicht durch die Fällungsmittel niederschla-
en, durch welche sie gewöhnlich gefällt werden; denn die
Weinsteinsäure verhindert in den meisten Fällen, wenn sie
 gehöriger Menge vorhanden ist, die Fällung der Oxyde
urch Alkalien. Man mufs daher die Auflösung mit Ammo-
ak übersättigen, und durch Hinzusetzung von Schwefel-
asserstoff-Ammoniak die Oxyde als Schwefelmetalle fäl-
n. Man löst diese auf, und bestimmt aus den Auflö-
ngen die Quantität der Oxyde nach Methoden, die im
orhergehenden angegeben worden sind.

Am schwersten ist es dann, das Nickeloxyd zu be-
immen, weil sich dies nicht gut durch Schwefelwasser-
off-Ammoniak als Schwefelnickel fällen läfst. Man beob-
chtet dann entweder die Vorsichtsmaafsregeln, die oben,
. 129., bei der Fällung des Nickeloxyds als Schwefel-
ickel gegeben worden sind, oder besser noch, man läfst
ei der Trennung des Antimons vom Nickel in der Auf-
sung, wie bei der Trennung der Antimonoxyde von
en Erden und Alkalien, den Zusatz von Weinsteinsäure
ort.

Die Trennung des Antimons von den genannten Oxy-
den, vermittelst Fällung durch Schwefelwasserstoffgas a
der sauren Auflösung, ist der durch Auflösung des Schw
felantimons in Schwefelwasserstoff-Ammoniak vorzuziehen

Trennung der Antimonoxyde von den Er
den und Alkalien. — Trennt man durch Schwefe
wasserstoffgas das Antimon von Alkalien und Erden, s
ist es gut, den Zusatz von Weinsteinsäure zur Auflösu
wegzulassen, damit diese Säure nicht die Fällung der E
den durch Alkalien verhindere. In einer vom Schwef
antimon abfiltrirten Flüssigkeit, die Weinsteinsäure e
hält, kann man daher nur die Baryterde gut bestimm
weil diese durch Schwefelsäure vollkommen gefällt wi
Thonerde und Talkerde hingegen können durch Alk
lien gar nicht daraus niedergeschlagen werden. W
man die Oxyde des Antimons von Alkalien und Erd
trennen, so thut man daher besser, entweder so v
Chlorwasserstoffsäure zur Auflösung zu setzen, dafs
klar wird, oder gleich durch die verdünnte saure m
chichte Auflösung Schwefelwasserstoffgas strömen zu l
sen. Hat man die Auflösung durch concentrirte Chl
wasserstoffsäure klar gemacht, so kann man, wenn d
gröfste Theil des Antimons als Schwefelantimon gefä
worden ist, eine gehörige Menge von Wasser hinzu
gen, um die Einwirkung der Chlorwasserstoffsäure a
das Schwefelantimon zu verhindern, und dann die Fä
lung durch Schwefelwasserstoffgas weiter fortsetzen.

Bestimmung der Oxyde des Antimons, wen
mehrere derselben zusammen vorkommen. —
Sind in einer Flüssigkeit mehrere Oxyde des Antimon
deren Mengen bestimmt werden sollen, so ist die Ana
lyse mit Schwierigkeiten verbunden, die kaum zu übe
winden sind. Will man aus der Auflösung, nachdem si
sauer gemacht worden ist, alles Antimon durch Schw
felwasserstoffgas fällen, um aus den entstehenden Ve
bindungen des Schwefels mit Antimon Schlüsse auf d

uerstoffmengen der Oxyde zu machen, so kann dies
r. dann geschehen, wenn in der Auflösung keine Wein-
einsäure enthalten ist. Bei Gegenwart dieser Säure wird
B. aus einer Auflösung, die antimonichte Säure enthält,
in Schwefelantimon gefällt, das der Antimonsäure ana-
g zusammengesetzt ist.

Es sind auch bis jetzt keine Methoden bekannt, die
Quantitäten der verschiedenen Oxyde des Antimons mit
Sicherheit zu bestimmen, wenn mehrere derselben in fe-
ten Verbindungen enthalten sind. — Ist Antimonsäure
it antimonichter Säure verbunden, so könnte man aus
em Volum von Sauerstoffgas, das durch die Antimon-
äure beim Glühen entwickelt wird, auf die Quantität
erselben schliefsen.

## XXXV. Wolfram.

Bestimmung der Wolframsäure. — Wenn in
ner Auflösung aufser Wolframsäure keine feuerbestän-
ge Basen vorhanden sind, so braucht die Auflösung
ofs bis zur Trocknifs abgedampft und die trockene
asse geglüht zu werden, um die Menge der Wolfram-
ure, da dieselbe ganz feuerbeständig ist, zu bestimmen.
ie Wolframsäure bleibt nach dem Glühen von gelbli-
er Farbe zurück. Erscheint sie nach starkem Glühen
im Zutritt der Luft grünlich, so ist sie nicht vollkom-
en rein und enthält kleine Antheile anderer Substan-
n. Durch's Glühen können Ammoniak und alle flüch-
ge Säuren, auch Schwefelsäure, von der Wolframsäure
rjagt werden.

Es gelingt nicht, die Wolframsäure aus einer Auflö-
ng, sie mag neutral oder alkalisch sein, auf die Weise
u scheiden, dafs man zu derselben einen Ueberschufs
on Schwefelwasserstoff-Ammoniak setzt, worin das ge-
ildete Schwefelwolfram sich auflöst. Versetzt man als-
dann diese Auflösung mit einer verdünnten Säure, so wird

Eben so wenig kann (
kalischen Auflösungen vollst
ausgeschieden werden. Sie
gröfstentheils als weifser N
maafse der hinzugesetzten S
und schwer wird, aber sel
zur Trocknifs abgedampft,
und mit angesäuertem Wass
alle Wolframsäure vollkom

Trennung der Wol
ramoxyds von andern
wissen Fällen ist die Bestir
vielen Schwierigkeiten verki
Wolframsäure oder des W
in dem Zustande der Dicht
nicht mit Leichtigkeit zerset
bei der in der Natur unter (
menden Verbindung der Fa
geschlämmten Zustande in e
bis Vierfachen ihres Gewicl
Natron. Die geschmolzen(
gelöst, welches wolframsau

n sind. — Die Wolframsäure selbst kann unter sol-
en Umständen nur mit Genauigkeit durch den Verlust
stimmt werden, da sie nicht aus der Auflösung des
olframsauren Alkali's vollständig durch eine Säure oder
irch Schwefelwasserstoff-Ammoniak als Schwefelwolf-
m gefällt werden kann. War in der Verbindung, statt
Wolframsäure, Wolframoxyd enthalten, so hat sich letz-
eres durch's Schmelzen mit kohlensaurem Alkali zu Wolf-
msäure oxydirt.

Waren die Oxyde, mit welchen die Wolframsäure
der das Wolframoxyd verbunden war, nicht vollkom-
en unlöslich in einer Auflösung von kohlensaurem Al-
kali, so werden die meisten derselben als Schwefelme-
lle gefällt, wenn zu der alkalischen Auflösung der Wolf-
msäure Schwefelwasserstoff-Ammoniak hinzugefügt wird.
an filtrirt diese, süfst sie vollkommen mit Wasser aus,
s mit etwas Schwefelwasserstoff-Ammoniak versetzt wor-
en ist, und behandelt sie darauf, um sie in Oxyde zu
rwandeln, nach Methoden, die im Vorhergehenden um-
ändlich angegeben sind.

Statt des kohlensauren Alkali's kann man zur Zer-
tzung dieser Verbindung sich des zweifach schwefel-
uren Kali's bedienen. Man mengt einen Theil der ge-
hlämmten zu untersuchenden Verbindung mit vier bis
nf Theilen von gepulvertem zweifach schwefelsauren
ali in einem Platintiegel, und erhitzt darauf das Ge-
enge langsam, bis dafs es bei der Rothglühhitze klar
efst. Das Erhitzen kann in einem grofsen Platin-
gel durch die Hitze der Spirituslampe bewerkstelligt
erden. Die geschmolzene Masse wird darauf mit Was-
r übergossen, wodurch die Oxyde, die mit der Wolf-
msäure verbunden waren, aufgelöst werden, die Wolf-
msäure selbst aber, in Verbindung mit Schwefelsäure
nd Kali, zurückbleibt. Man setzt darauf zu dem Gan-
n, ohne die unlösliche wolframsaure Verbindung abzu-
ltriren, Ammoniak im Ueberschusse, wodurch letztere

sich auflöst, während indessen die Metalloxyde der Verbindung gefällt werden, wenn sie in Ammoniak nicht auflöslich sind. Man fügt dann zu dem Ganzen Schwefelwasserstoff-Ammoniak im Ueberschusse, wodurch die Wolframsäure als Schwefelwolfram aufgelöst wird, und die Oxyde in Schwefelmetalle verwandelt werden, die im Schwefelwasserstoff-Ammoniak unlöslich sind. Sie werden filtrirt und mit Wasser ausgesüfst, zu welchem Schwefelwasserstoff-Ammoniak hinzugefügt worden ist. Die Wolframsäure wird durch den Verlust bestimmt.

Ist hingegen eine Verbindung der Wolframsäure mit Metalloxyden durch Chlorwasserstoffsäure, oder eine andere Säure, zersetzbar, so lassen sich alle Bestandtheile der Verbindung bestimmen. Man digerirt die fein geschlämmte Verbindung mit Chlorwasserstoffsäure. Die Wolframsäure scheidet sich gröfstentheils ab, während sich die andern Oxyde in der Säure auflösen. Wenn die Wolframsäure vollkommen gelblich mit ihrer eigenthümlichen Farbe erscheint, ist die Zersetzung beendigt. Man filtrirt sie ab, süfst sie aus, glüht sie und bestimmt sie ihrem Gewichte nach. In der Auflösung sind die Oxyde, so wie eine kleine Menge Wolframsäure aufgelöst. Man macht sie ammoniakalisch, und verwandelt durch Schwefelwasserstoff-Ammoniak die Oxyde in Schwefelmetalle, welche sich abscheiden, während das Schwefelwolfram aufgelöst bleibt. Die Schwefelmetalle süfst man mit Wasser aus, das mit Schwefelwasserstoff-Ammoniak versetzt ist, und verwandelt sie nach bekannten Methoden in Oxyde. Die Auflösung, welche das Schwefelwolfram enthält, wird bis zur Trocknifs abgedampft und die trockene Masse beim Zutritt der Luft geglüht, wodurch sie sich in Wolframsäure verwandelt. Die auf diese Weise erhaltene kleine Menge der Wolframsäure mit der zuerst erhaltenen machen die ganze Menge der in der Verbindung enthaltenen Wolframsäure aus.

War in der Verbindung Wolframoxyd, so wird dies, wenn die Digestion mit Chlorwasserstoffsäure nicht beim

gänzlichen Ausschlufs der Luft geschieht, leicht in Wolframsäure verwandelt.

Die meisten der in der Natur vorkommenden Verbindungen, welche Wolframsäure oder Wolframoxyd enthalten, auch der Wolfram lassen sich im fein geschlämmten Zustande durch Digestion mit Säure, obgleich bisweilen langsam, zersetzen. Will man in diesen Verbindungen alle Bestandtheile, auch die Wolframsäure bestimmen, so kann dies nur geschehen, wenn man sie mit Chlorwasserstoffsäure zersetzt. Man zieht es indessen oft vor, nur die Basen genau unmittelbar, und die Wolframsäure durch den Verlust zu bestimmen. In diesem Falle ist es vorzuziehen, die Verbindungen durch Schmelzen mit kohlensaurem Alkali aufzuschliefsen. Bei Behandlung der geschmolzenen Masse mit Wasser bleiben die Oxyde vollständig ungelöst zurück und können am genauesten bestimmt werden.

Sollte eine in der Natur vorkommende wolframsaure Verbindung sehr kleine Mengen von Kieselsäure enthalten, so bleiben diese nach der Zersetzung vermittelst einer Säure zurück, wenn man die durch die Säure aufgelösten Oxyde von der ungelösten Wolframsäure trennt, und letztere dann in Ammoniak löst. Die Kieselsäure kann dann filtrirt und ihrer Menge nach bestimmt werden.

Man sieht leicht ein, dafs durch diese Methoden nur die Metalloxyde von der Wolframsäure getrennt werden können, deren Schwefelmetalle im Schwefelwasserstoff-Ammoniak unauflöslich sind, also die Oxyde des Quecksilbers, des Silbers, des Kupfers, des Urans, des Wismuths, des Bleies, des Cadmiums, des Nickels, des Kobalts, des Zinks, des Eisens und des Mangans. Die Trennung der Wolframsäure von Oxyden, deren Schwefelmetalle in Schwefelwasserstoff-Ammoniak auflöslich sind, namentlich vom Zinnoxyd, ist mit Schwierigkeiten verbunden, die noch nicht ganz gehoben worden sind.

Viele Metalloxyde können von der Wolframsäure

nach der Digestion, vermittelst Chlorwasserstoffsäure, auc
auf die Weise getrennt werden, dafs man die durch di
Säure zersetzte Verbindung bis nahe zur Trocknifs ab
raucht, und dann dieselbe mit Alkohol behandelt. Die
ser löst die darin löslichen Chlormetalle auf und läfs
die Wolframsäure ungelöst zurück. Man kann diese in
Ammoniak auflösen, wobei oft eine kleine Menge kiesel
säurehaltige Wolframsäure ungelöst zurückbleibt. Di
ammoniakalische Auflösung der Wolframsäure wird bi
zur Trocknifs abgedampft und die trockene Masse ge
glüht. Es bleibt reine Wolframsäure zurück, die ihrem
Gewichte nach bestimmt wird. Die Chlormetalle wer
den, nach vorsichtiger Abdampfung des Alkohols, nach
Methoden, die im Vorhergehenden angegeben sind, in
Oxyde verwandelt.

Trennung der Wolframsäure von den Er
den. — Die Trennung der Wolframsäure von den Er
den, welche, wie z. B. Thonerde, durch Ammoniak voll
ständig gefällt werden können, geschieht auf die Weise
dafs man, nach Zersetzung der Verbindung durch ein
Säure, die zersetzte Masse mit Ammoniak behandelt, wo
durch die Wolframsäure aufgelöst, die Erde hingegen
gefällt wird. Es ist indessen nicht wahrscheinlich, daf
auf diese Weise die Thonerde vollständig von der Wolf
ramsäure geschieden werden kann.

Die Trennung der Wolframsäure von der Kalkerde
Strontianerde und Baryterde kann auf die Weise leich
bewerkstelligt werden, dafs man, nach Zersetzung de
Verbindung durch eine Säure, die zersetzte Masse län
gere Zeit mit einem Ueberschufs einer Auflösung vo
kohlensaurem Kali oder Natron digerirt und das Ganz
bis zum Kochen bringt, wodurch die Erden im kohlen
sauren Zustande gefällt werden, während die Wolfram
säure in der alkalischen Flüssigkeit aufgelöst bleibt. En
hielt die Verbindung eine kleine Menge von Kieselsäur
so ist es gut, die durch eine Säure zersetzte Verbindu

it einem Ueberschusse von Ammoniak zu behandeln, woırch alles, bis auf die Kieselsäure, aufgelöst wird, die :hnell filtrirt werden mufs, damit sie nicht durch kohınsaure Erde verunreinigt werde.

Läfst sich die Verbindung der Wolframsäure durch ine Säure schwer zersetzen, so kann man sie im fein epulverten Zustande mit dem drei- oder vierfachen Gericht von kohlensaurem Kali oder Natron in einem Plaintiegel schmelzen. Wird darauf die geschmolzene Masse nit Wasser behandelt, so bleibt die Erde im kohlensauen Zustand ungelöst zurück, während das Wasser wolframsaures und überschüssiges kohlensaures Alkali auflöst. Diese Methode ist auch bei leichter sich zersetzenden Verbindungen der ersteren vorzuziehen, nur können dann kleine Einmengungen von Kieselsäure schwieriger ausgeschieden und bestimmt werden.

Die Verbindungen der Wolframsäure mit einigen wenigen alkalischen Erden, namentlich die mit der Kalkerde, welche unter dem Namen Schwerstein in der Natur vorkommt, können auch auf ähnliche Weise von einander geschieden werden, wie mehrere Metalloxyde von der Wolframsäure (S. 280.). Man digerirt die fein gepulverte Verbindung mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure, oder auch mit Salpetersäure, raucht die zersetzte Masse beinahe bis zur Trocknifs ab, und behandelt diese mit Alkohol, welcher das Chlorcalcium oder die salpetersaure Kalkerde auflöst, aus welcher Auflösung die Kalkerde durch Schwefelsäure gefällt werden kann, worauf die schwefelsaure Kalkerde mit Alkohol ausgesüfst wird. Ungelöst im Alkohol bleibt die Wolframsäure.

Trennung der Wolframsäure und des Wolframoxyds von den Alkalien. — Diese ist mit den gröfsten Schwierigkeiten verbunden. Es ist schon oben, S. 276., angeführt worden, dafs aus den Auflösungen der wolframsauren Alkalien die Wolframsäure nicht vollkommen ausgeschieden werden kann. Bisweilen glückt es,

Auflösung macht man ammoniakalisch, und digerirt si[e] mit einem Ueberschusse von Schwefelwasserstoff-Ammoniak. Die hierdurch niedergeschlagenen Schwefelmetall[e] filtrirt man von der Auflösung des Schwefelmolybdäns, und fällt dieses aus der filtrirten Flüssigkeit durch verdünnte Chlorwasserstoffsäure.

Es ist gut, diese Methode gleichfalls anzuwenden, wenn auch das Molybdän mit solchen Metalloxyden verbunden ist, die aus einer sauren Auflösung durch Schwefelwasserstoffgas sich nicht fällen lassen, weil die Molybdänsäure durch Schwefelwasserstoffgas in einer sauren Auflösung nur langsam und schwierig vollständig in braunes Schwefelmolybdän verwandelt wird.

Ist die Verbindung der Molybdänsäure mit einem Metalloxyde durch Säuren schwer zu zersetzen, so kann man sie mit kohlensaurem Kali oder Natron, oder auch mit zweifach schwefelsaurem Kali, auf ähnliche Weise wie die wolframsauren Verbindungen, schmelzen, um sie zu zersetzen. Im ersteren Falle bleiben bei der Behandlung mit Wasser die Oxyde ungelöst, wenn sie in einer Auflösung von kohlensaurem Alkali unlöslich sind, während molybdänsaures und überschüssiges kohlensaures Alkali aufgelöst wird. Bei der Behandlung der mit zweifach schwefelsaurem Kali geschmolzenen Masse mit Wasser wird in den meisten Fällen dieselbe ganz aufgelöst.

Die Trennung der Molybdänsäure von Oxyden, deren Schwefelmetalle in einem Ueberschusse von Schwefelwasserstoff-Ammoniak auflöslich sind, ist mit Schwierigkeiten verbunden, die noch nicht gehoben worden sind.

Trennung der Molybdänsäure von den Erden und Alkalien. — Wenn Molybdänsäure mit einem Alkali oder einer Erde verbunden ist, so kann man zuerst die Auflösung mit Schwefelwasserstoff-Ammoniak behandeln, durch einen Zusatz von Chlorwasserstoffsäure Schwefelmolybdän daraus abscheiden, und in der abfiltrirten Flüssigkeit das Alkali oder die Erde bestimmen. Man

kann aber auch das Salz durch Salpetersäure zersetzen und wieder bis zur Trocknifs abdampfen; die Molybdänsäure wird dadurch abgeschieden und bleibt bei der Behandlung mit Wasser ungelöst zurück, während das salpetersaure Alkali oder die salpetersaure Erde sich hierin auflöst. Die Trennung der Molybdänsäure von der Kalkerde, Strontianerde und Baryterde kann auch auf die Weise geschehen, dafs man die durch eine Säure zersetzte Verbindung mit einem Ueberschusse einer Auflösung von kohlensaurem Kali oder Natron längere Zeit digerirt, wodurch die Erde im kohlensauren Zustande ausgeschieden wird, während die Molybdänsäure in der alkalischen Flüssigkeit aufgelöst bleibt. Besser ist es vielleicht, die Verbindung mit einem Ueberschusse von kohlensaurem Alkali zu schmelzen und die geschmolzene Masse mit Wasser zu behandeln, wobei die kohlensaure Erde besser ungelöst zurückbleibt, während molybdänsaures Alkali sich auflöst.

## XXXVII. Vanadin.

**Bestimmung des Vanadins und der Oxyde desselben.** — In den Oxyden des Vanadins, sowohl in dem Vanadinoxyd, als auch in der Vanadinsäure und in den Verbindungen beider, bestimmt man, nach Berzelius, die Menge des Vanadins auf die Weise, dafs man dieselben durch Glühen in Wasserstoffgas zu Vanadinsuboxyd reducirt; aus der Menge desselben berechnet man die des Vanadins.

Ist Vanadinsäure in einer Flüssigkeit aufgelöst, so kann die Menge derselben durch Abdampfen erhalten werden. Sind in der Auflösung flüchtige Säuren, oder auch Ammoniak, so verflüchtigen sich diese beim Glühen der abgedampften Masse an der Luft; die Vanadinsäure bleibt zurück und kann ihrer Menge nach bestimmt werden. Es ist nöthig, dafs man hierbei im Anfange eine

sehr geringe Hitze giebt, die nicht bis zum Glühen gehen darf, und die Masse umrührt, wenn Ammoniak dabei ist, weil sonst etwas Vanadinsäure zu Vanadinoxyd reducirt wird.

Trennung der Vanadinsäure von Metalloxyden. — Die Trennung der Vanadinsäure von den Oxyden, deren Schwefelmetalle in einem Ueberschusse von Schwefelwasserstoff-Ammoniak unlöslich sind, könnte durch dieses Reagens auf die Weise geschehen, wie die Trennung der Antimonoxyde, der Wolfram- und Molybdänsäure, so wie anderer Oxyde, die saurer Natur sind, von jenen Oxyden. Das im überschüssigen Schwefelwasserstoff-Ammoniak aufgelöste und durch eine Säure gefällte Schwefelvanadin müfste dann beim Zutritt der Luft so lange geröstet werden, bis es sich vollständig in Vanadinsäure verwandelt hätte.

Trennung der Vanadinsäure vom Bleioxyd. — Das Bleioxyd, das mit der Vanadinsäure verbunden in der Natur vorkommt, kann von derselben, nach Berzelius, nicht durch Kochen mit kohlensaurem Alkali getrennt werden. Ist daher Arseniksäure oder Phosphorsäure zugleich noch mit dem Bleioxyd verbunden, so können diese vermittelst einer Auflösung von kohlensaurem Natron vom vanadinsauren Bleioxyd getrennt werden, indem man dieselbe mit der fein gepulverten Verbindung kocht und mehrere Male damit bis zur Trocknifs verdunstet. Wasser löst dann, neben überschüssigem kohlensauren Natron, phosphorsaures und arseniksaures Natron auf, während vanadinsaures und kohlensaures Bleioxyd ungelöst zurückbleiben. Auch wenn die Verbindung Chlorblei enthält, so löst das Wasser dann Chlornatrium auf.

Auch die Schwefelsäure kann nicht vollständig die Vanadinsäure vom Bleioxyd trennen, selbst wenn die Verbindung vorher in verdünnter Salpetersäure aufgelöst worden ist. Die vollständige Trennung wird erst auf die

Weise bewirkt, dafs man die Verbindung der Vanadinsäure mit dem Bleioxyd mit zweifach schwefelsaurem Kali schmilzt. Nach Behandlung der geschmolzenen Masse mit Wasser bleibt dann schwefelsaures Bleioxyd ungelöst zurück, während vanadinsaures und überschüssiges zweifach schwefelsaures Kali aufgelöst werden.

Enthält das vanadinsaure Bleioxyd noch Chlorblei, so löst man die Verbindung in verdünnter Salpetersäure auf, und fällt aus der Auflösung durch eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd Chlorsilber, dessen Menge man bestimmt. Nach dem Filtriren wird der Ueberschufs des hinzugesetzten Silberoxydes durch Chlorwasserstoffsäure niedergeschlagen, sodann die abfiltrirte Flüssigkeit abgeraucht, zuletzt mit Schwefelsäure gemengt und erhitzt, um alle Chlorwasserstoffsäure und Salpetersäure zu verjagen, worauf man schwefelsaures Kali hinzusetzt, die Masse in einem Platintiegel schmilzt, und die geschmolzene Masse so behandelt, wie es so eben angegeben wurde.

Trennung der Vanadinsäure von der Baryterde. — Man kann die Baryterde von der Vanadinsäure nicht auf die Weise trennen, dafs man die Verbindung mit Schwefelsäure behandelt, auch nicht, wenn man Chlorwasserstoffsäure hinzusetzt, oder auch die Vanadinsäure durch Alkohol zersetzt. In allen Fällen erhält man eine schwefelsaure Baryterde, die nach dem Glühen gelb wird und Vanadinsäure enthält.

Man kann die Baryterde von der Vanadinsäure nur auf die Weise trennen, wie auch das Bleioxyd von derselben geschieden wird, nämlich durch Schmelzen der Verbindung mit zweifach schwefelsaurem Kali in einem Platintiegel, und Behandlung der geschmolzenen Masse mit heifsem Wasser, wobei reine schwefelsaure Baryterde zurückbleibt.

Trennung der Vanadinsäure von den feuerbeständigen Alkalien. — Diese Trennung ist, nach Berzelius, schwer; man kann beinahe auf keine Weise

zu waschen, zu welchem ma
hat, in welchem derselbe una
erhält doch eine Spur von V
Flüssigkeit. Diese wird abged
Masse bis zur Verjagung des C
geglüht, worauf das Alkali als C

## XXXVIII.

**Bestimmung des Chro**
Auflösung das Chrom als grü
so schlägt man es daraus am
nieder. Es wird dadurch als E
dieses, trocknet, glüht und wä
Chromoxyds mufs man einige
wird es bis zu einem gewissen
eine plötzliche Feuererscheinun
derung etwas verloren gehen k
Oxyds bedeutend ist. Es ist
oxyd in einem Platintiegel, der
schlossen ist, zu glühen. Durc
in Säuren unauflöslich. — Es ist

puren von Chromoxyd, und ist selbst durch dieselben och schwach gefärbt.

Bestimmung der Chromsäure. — Ist in einer lüssigkeit das Chrom als Chromsäure enthalten, so kann an, wenn die Auflösung neutral ist, eine Auflösung von alpetersaurer Baryterde, oder wenn sie etwas sauer ist, on salpetersaurem Bleioxyd hinzusetzen, wodurch chromaure Baryterde, oder chromsaures Bleioxyd, von denen etzteres in sehr verdünnten sauren Auflösungen unauflöslich ist, gefällt wird. Aus dem Gewichte der geglühen Niederschläge kann die Menge der Chromsäure berechnet werden. Auch kann die Fällung der Chromsäure durch eine Auflösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul geschehen, nachdem vorher die Auflösung neutralisirt worden ist. Das erhaltene chromsaure Quecksilberoxydul wird in einem Platintiegel geglüht, wodurch grünes Chromoxyd zurückbleibt, aus dessen Menge man die der Chromsäure berechnet.

Man erhält indessen ein genaueres Resultat, wenn man schon in der Auflösung die Chromsäure in Chromoxyd verwandelt, und aus dem Gewichte desselben die Menge der Chromsäure berechnet. Die Reduction der Chromsäure zu Chromoxyd geschieht am besten durch Chlorwasserstoffsäure. Die chromsaure Flüssigkeit wird, wenn sie verdünnt ist, etwas concentrirt und mit einem Ueberschusse von Chlorwasserstoffsäure versetzt; beim Kochen verwandelt sie sich dann in Chromoxyd, das in der chlorwasserstoffsauren Flüssigkeit aufgelöst bleibt. Chlor wird hierbei frei und entweicht. Dies geschieht indessen aufserordentlich langsam und unvollständig. Die Reduction wird indessen sehr beschleunigt, und geschieht vollständig, wenn man Alkohol hinzusetzt, weshalb man denselben immer anwenden mufs. Bei Anwendung von Alkohol entwickelt sich Chloräther. Man verdampft den hinzugesetzten Alkohol bei gelinder Hitze, und fällt dann das Chromoxyd durch Ammoniak.

Man kann auch durch eine chromsaure Flüssigkeit, um in ihr die Chromsäure in Chromoxyd zu verwandeln, Schwefelwasserstoffgas streichen lassen; das Chromoxyd bleibt aufgelöst, wenn zu der Flüssigkeit eine freie Säure hinzugesetzt worden ist. Es bildet sich hierbei Schwefelsäure, und es scheidet sich eine geringe Menge von Schwefel aus, den man abfiltrirt, nachdem man durch Erwärmen den aufgelösten Schwefelwasserstoff verjagt hat. Darauf fällt man aus der abfiltrirten Flüssigkeit das Chromoxyd durch Ammoniak. Die Reduction der Chromsäure zu Chromoxyd vermittelst Schwefelwasserstoffgas ist dann besonders anwendbar, wenn die chromsaure Flüssigkeit sehr verdünnt ist. Es ist nöthig, die Flüssigkeit, nachdem man Schwefelwasserstoffgas durch dieselbe hat durchströmen lassen, und sie damit vollständig gesättigt ist, etwas zu erwärmen, oder längere Zeit stehen zu lassen, wodurch sich der Schwefel gut abscheidet.

Der Zusatz einer freien Säure zu einer chromsauren Flüssigkeit, wenn in derselben, vermittelst Schwefelwasserstoffgas, die Chromsäure zu Chromoxyd reducirt werden soll, ist durchaus nothwendig. Selbst eine Auflösung von reiner Chromsäure in Wasser wird durch Schwefelwasserstoffgas nicht vollständig zu Chromoxyd reducirt; dies geschieht aber sehr leicht, wenn vorher Chlorwasserstoffsäure, oder eine andere Säure hinzugefügt worden war.

Von andern Substanzen läfst sich das Chromoxyd und die Chromsäure oft nur mit einigen Schwierigkeiten trennen, da beide weder durch Schwefelwasserstoffgas aus sauren, noch durch Schwefelwasserstoff-Ammoniak aus neutralen Auflösungen als Schwefelchrom niedergeschlagen werden können.

**Trennung des Chromoxyds und der Chromsäure von den Oxyden des Antimons, des Zinnes, des Goldes, des Platins, des Quecksilbers, des Silbers, des Kupfers, des Wismuths, des**

s und des Cadmiums. — Das Chromoxyd und
hromsäure können von den Oxyden, die aus einer
Auflösung durch Schwefelwasserstoffgas sich fällen
, leicht getrennt werden. Das Chromoxyd erleidet
Schwefelwasserstoffgas keine Einwirkung, und die
nsäure wird dadurch in Chromoxyd verwandelt, wel-
n der sauren Flüssigkeit aufgelöst bleibt. Es ist in
em Falle nicht gut möglich, die Menge der in der
ung enthaltenen Metalloxyde aus dem Gewichte der
enen Schwefelmetalle zu berechnen, da letztere we-
er Reduction der Chromsäure zu Chromoxyd, mit
Schwefel gemengt, gefällt werden.
Vom Bleioxyd kann das Chromoxyd auch noch auf
Veise sehr gut getrennt werden, dafs man beide
durch Chlorwasserstoffsäure in Chlormetalle ver-
elt, und diese dann mit Alkohol behandelt. Das
blei bleibt vom starken Alkohol ungelöst, während
hromchlorür sich darin auflöst, und aus dieser Auf-
; durch Ammoniak als Chromoxyd niedergeschlagen
n kann; doch mufs vorher der Alkohol durch ge-
Erwärmen verjagt werden.
st Bleioxyd mit einer sehr geringen Menge von
noxyd verbunden, so kann die Trennung beider
auf die Weise bewerkstelligt werden, dafs man die
ndung mit concentrirter oder mit verdünnter Schwe-
re behandelt; in letzterem Falle mufs das Ganze so
bei gelinder Hitze abgedampft werden, bis dafs
Oxyde sich mit Schwefelsäure verbunden, das schwe-
re Bleioxyd sich ausgeschieden, und das schwefel-
Chromoxyd sich aufgelöst hat. Man setzt nun Al-
hinzu, in welchem das schwefelsaure Bleioxyd voll-
ig unlöslich ist, das schwefelsaure Chromoxyd aber
uflösen kann, besonders wenn die Menge desselben
sehr bedeutend ist. Das schwefelsaure Bleioxyd
mit Alkohol ausgesüfst, und aus der alkoholischen
sung, nach Zusatz von Wasser und Abdampfung der

gröfsten Menge des Alkohols, das Chromoxyd durch Am-
moniak gefällt. — Diese Methode gelingt indessen nich
wenn das schwefelsaure Chromoxyd zu stark erhitzt, od
gar bis zum anfangenden Glühen gebracht worden wa
Es ist dann in Alkohol unlöslich geworden, und selb
vom Wasser wird es gar nicht, oder erst nach sehr lan
ger Einwirkung aufgelöst.

Ist Chromsäure mit Bleioxyd verbunden, so erwärm
man die Verbindung mit Chlorwasserstoffsäure und sta
kem Alkohol, wodurch die Chromsäure, unter Entwick
lung von Chloräther, in Chromoxyd verwandelt wir
dieses bleibt in der Chlorwasserstoffsäure aufgelöst, wä
rend das Chlorblei sich in der spirituösen Flüssigk
nicht auflöst. Man filtrirt das Chlorblei auf einem g
wogenen Filtrum und süfst es mit Alkohol aus, dara
wird es getrocknet und nach dem Trocknen gewoge
Aus dem Gewichte desselben berechnet man dann d
Menge des Bleioxyds. Man kann auch das Chlorblei
schwefelsaures Bleioxyd verwandeln, und so die Meng
des Bleioxyds bestimmen.

Auf diese Weise wird sowohl das chromsaure Ble
oxyd, welches im Handel vorkommt, als auch das, we
ches sich in der Natur, unter dem Namen: Rothbleie
findet, sehr leicht untersucht. Bei der Analyse des i
Handel vorkommenden chromsauren Bleioxyds bleib
bei dieser Behandlung die mit demselben gemengt gew
senen Stoffe, wie schwefelsaure Kalkerde und schwefe
saure Baryterde, mit dem Chlorblei ungelöst zurück. Be
der Analyse des Rothbleierzes ist es nöthig, die Verbin
dung vorher fein zu schlämmen, weil sie sonst nicht voll
ständig, oder erst nach längerer Einwirkung, durch Chlor
wasserstoffsäure zerlegt wird.

Silberoxyd kann in sauren Auflösungen, aufser durc
Behandlung derselben mit Schwefelwasserstoffgas, bess
noch durch Chlorwasserstoffsäure von den Oxyden d
Chroms getrennt werden.

**Trennung des Chromoxyds und der Chrom-e von den Oxyden des Nickels, des Ko-s, des Zinks, des Eisens und des Mangans.**
ie Trennung des Chromoxyds und der Chromsäure diesen Oxyden ist mit Schwierigkeiten verbunden. denjenigen dieser Oxyde, die im Ueberschusse von oniak auflöslich sind, wie z. B. vom Zinkoxyd, könnte wohl das Chromoxyd durch dieses Alkali trennen, ist es unwahrscheinlich, dafs die Scheidung auf diese e vollständig geschieht.

Die meisten von diesen Oxyden, namentlich das Ei-yd und Eisenoxydul, kann man auf eine ähnliche e vom Chromoxyd trennen, wie die Zirconerde und Titansäure von den Eisenoxyden getrennt werden 5. und S. 252.). Man setzt nämlich zu der Auflö-eine hinreichende Menge Weinsteinsäure, wodurch ndert wird, dafs bei der Uebersättigung mit Ammo-sich weder Chromoxyd, noch die Oxyde des Eisens rschlagen. Darauf versetzt man die klare ammonia-che Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoff-Ammoniak, rch Schwefeleisen gefällt wird, während das Chrom-durch das Schwefelwasserstoff-Ammoniak nicht ver-rt wird und aufgelöst bleibt. Man läfst das Schwe-en an einem etwas erwärmten Orte sich vollständig en, filtrirt es dann, und süfst es mit Wasser aus, zu em etwas Schwefelwasserstoff-Ammoniak gesetzt wor-ist. Nach dem Aussüfsen verwandelt man es auf die e, wie es S. 77. gezeigt worden ist, in Eisenoxyd.

In der vom Schwefeleisen abfiltrirten Flüssigkeit wird das Chromoxyd bestimmt; dies kann nur auf die e geschehen, dafs man die Auflösung bis zur Trock-bdampft, und die trockene Masse in einer tarirten schale so lange beim Zutritt der Luft glüht, bis blofs Chromoxyd zurückgeblieben ist. Man bewirkt dies, chon S. 86. gezeigt worden ist, am besten, wenn die Platinschale in die Muffel eines Probierofens setzt,

weil bei einer andern Hitze es schwer ist, die Koh
der Weinsteinsäure vollständig zu verbrennen. War d
Weinsteinsäure rein, so ist es auch das erhaltene Chro
oxyd; war sie aber durch Kalkerde verunreinigt, was b
der im Handel vorkommenden Weinsteinsäure bisweil
der Fall zu sein pflegt, so ist die ganze Menge dies
Erde bei dem Chromoxyde zurückgeblieben.

Es können auf eine noch andere Weise Eisenoxy
und Eisenoxydul, so wie auch andere Metalloxyde, we
che durch eine Auflösung von kohlensaurem Kali od
Natron nicht vollständig aufgelöst werden können, vo
Chromoxyde getrennt werden. Man schmilzt nämlich d
Verbindung dieser Oxyde mit einem Uebermaafse vo
kohlensaurem Kali in einem Platintiegel. Das Chro
oxyd wird dann eben so, wie die Oxyde des Mangan
durch den Zutritt der Luft höher oxydirt, und es bild
sich chromsaures Kali. Wenn der Tiegel erkaltet i
behandelt man die geglühte Masse mit Wasser, wor
das chromsaure Kali, so wie das überschüssig hinzug
setzte kohlensaure Kali sich auflösen, während Eisenoxy
ungelöst zurückbleibt und auf einem Filtrum gesamme
wird. Wenn nur Eisenoxydul in der Verbindung vo
handen war, so oxydirt sich dasselbe während des Schm
zens und bleibt als Eisenoxyd ungelöst zurück. Die a
filtrirte Flüssigkeit macht man vorsichtig durch Chlorwa
serstoffsäure sauer, und kocht sie, nach einem Zusat
von Alkohol, so lange, bis die Chromsäure zu Chro
oxyd reducirt ist; dies fällt man dann durch Ammonia
— Das Eisenoxyd wird in Chlorwasserstoffsäure aufg
löst, und aus der Auflösung ebenfalls durch Ammonia
gefällt.

In den wenigsten Fällen indessen wird durch Gl
hen mit kohlensaurem Alkali die Verbindung des Chro
oxyds gehörig zersetzt; gewöhnlich wird nur ein seh
kleiner Theil in Chromsäure verwandelt. Die Oxydatio
des Chromoxyds zu Chromsäure geschieht weit leichte

wenn man die Verbindung mit einem Gemenge von kohlensaurem Alkali und Kalihydrat schmilzt. Am sichersten und vollständigsten indessen oxydirt sich das Chromoxyd in den meisten Fällen, wenn die Verbindung mit einem Gemenge von kohlensaurem und salpetersaurem Alkali so lange geschmolzen wird, bis dafs der gröfste Theil des letzteren zersetzt ist. Es kann dies in einem Platintiegel geschehen. Man behandelt die geschmolzene Masse mit Wasser, und verfährt wie es so eben gezeigt worden ist.

Es ist besser salpetersaures Kali als chlorsaures Kali anzuwenden. Letzteres wird zu schnell durch die Hitze zersetzt, um vollständig das Chromoxyd zu Chromsäure zu oxydiren, selbst wenn man es auch nach und nach während des Glühens auf die geschmolzene Masse bringt.

Verbindungen des Chromoxyds mit den Oxyden des Kobalts, des Nickels und des Zinks können eben so zersetzt werden. Die Zersetzung geschieht um so vollständiger, je feiner die angewandte Verbindung war.

Die Verbindung aus Chromoxyd mit Eisenoxydul indessen, welche in der Natur unter dem Namen von Chromeisenstein vorkommt, ist so schwer zersetzbar, dafs sie, selbst im sehr fein geschlämmten Zustande, fast gar nicht durch Schmelzen mit kohlensaurem Alkali zerlegt wird. Selbst wenn eine Mengung von kohlensaurem Alkali mit Kalihydrat oder salpetersaurem Kali zum Schmelzen angewandt wird, so mufs das Schmelzen lange fortgesetzt werden, ehe eine sehr bedeutende Menge des Chromeisensteins zersetzt wird. Nach dem Schmelzen behandelt man die Masse mit Wasser, wodurch das gebildete chromsaure Kali und das überschüssige kohlensaure Alkali und das Kalihydrat, so wie das noch nicht zersetzte salpetersaure Kali aufgelöst wird. Das ungelöst zurückbleibende, durch Filtration getrennte Eisenoxyd löst man, nachdem es ausgesüfst worden ist, in Chlorwasserstoffsäure auf; es enthält gewöhnlich noch eine gewisse Menge von nicht zerlegtem Chromeisenstein, selbst

säure von der Kalkerde, der Strontianerde und der Baryterde. — Ist das Chromoxyd mit diesen Erden in sauren Auflösungen enthalten, so kann dasselbe von ihnen nicht auf die Weise getrennt werden, wie man das Eisenoxyd von ihnen scheidet (S. 89.). Fällt man aus der Auflösung das Chromoxyd durch Ammoniak, so enthält die Fällung, auch bei vorsichtiger Vermeidung des Zutritts der atmosphärischen Luft, eine nicht unbedeutende Menge der alkalischen Erde, welche verbunden mit Chromoxyd, und nicht als kohlensaure Erde, gefällt wird, denn die Fällung braust nicht mit Säuren.

Baryterde trennt man daher vom Chromoxyd aus Auflösungen vermittelst Schwefelsäure. Kalkerde hingegen kann man wohl, wenn sie mit einer sehr kleinen Menge von Chromoxyd verbunden ist, auf die Weise scheiden, dafs man die Verbindung mit Schwefelsäure zersetzt, und darauf Alkohol hinzufügt, wodurch schwefelsaure Kalkerde ungelöst bleibt, während das schwefelsaure Chromoxyd gelöst wird. Man mufs sich indessen hüten, nach Behandlung mit Schwefelsäure die Masse zu stark zu erhitzen, oder gar die überschüssige Schwefelsäure vollständig zu verjagen, wodurch das schwefelsaure Chromoxyd nicht nur im Alkohol, den man hinzusetzt, unlöslich ist, sondern beinahe auch im Wasser.

Ist hingegen Kalkerde mit einer gröfseren Menge von Chromoxyd verbunden, so ist es weit besser, dafs man die Verbindung mit dem Dreifachen ihres Gewichts mit einem Gemenge von kohlensaurem und salpetersaurem Alkali schmilzt. Die geschmolzene Masse wird mit Wasser behandelt, welches die Kalkerde als kohlensaure Kalkerde ungelöst zurückläfst, während sich chromsaures Alkali auflöst, in welcher Auflösung die Chromsäure zu Chromoxyd reducirt, und dieses durch Ammoniak gefällt werden kann.

Strontianerde kann vom Chromoxyd in Auflösungen durch Schwefelsäure wie Baryterde vom Chromoxyd ge-

trennt werden; besser indessen bewirkt man die Trennung auf die Weise, wie man die Kalkerde vom Chromoxyd scheidet.

Hat man eine Verbindung von Chromsäure mit einer von jenen Erden zu untersuchen, so schmilzt man sie mit kohlensaurem Alkali, und behandelt die geschmolzene Masse mit Wasser, welches die Erde im kohlensauren Zustand ungelöst zurückläfst. — Die Baryterde kann man in ihrer Verbindung mit Chromsäure von letzterer auf die Weise trennen, dafs man die Verbindung im fein gepulverten Zustande mit Chlorwasserstoffsäure und Alkohol behandelt, wodurch die Chromsäure sich in Chromoxyd verwandelt, das in der Chlorwasserstoffsäure mit der Baryterde aufgelöst bleibt. Letztere wird aus dieser durch Schwefelsäure gefällt, worauf man das Chromoxyd durch Ammoniak niederschlägt.

Waren die chromsauren Erden mit schwefelsauren Erden verunreinigt oder verbunden, und behandelt man die Verbindung auf die so eben angeführte Weise mit Chlorwasserstoffsäure und Alkohol, so bleiben die schwefelsauren Erden in der alkoholischen Flüssigkeit ungelöst zurück.

Trennung des Chromoxyds und der Chromsäure von den Alkalien. — Das Chromoxyd trennt man von den Alkalien, wie das Eisenoxyd von ihnen, vermittelst Ammoniak (S. 90.). Die Verbindungen der Chromsäure mit den Alkalien werden auf die Weise am besten analysirt, dafs man in ihrer concentrirten wäfsrigen Auflösung die Chromsäure durch Behandlung mit Chlorwasserstoffsäure und Alkohol in Chromoxyd verwandelt, dieses nach Verdampfung des Alkohols durch Ammoniak fällt, und in der davon abfiltrirten Flüssigkeit das Alkali als Chlormetall bestimmt.

Bestimmung der Mengen von Chromoxyd und Chromsäure, wenn beide zusammen vorkommen. — Hat man Chromsäure von Chromoxyd zu

trennen, und sind beide im aufgelösten Zustande, so setzt man, nach Maus (Poggendorff's Annalen, Bd. IX. S. 127.), zu der Flüssigkeit eine Auflösung von essigsaurem Bleioxyd hinzu; es wird dadurch chromsaures Bleioxyd gefällt, während Chromoxyd und das überschüssig hinzugesetzte essigsaure Bleioxyd aufgelöst bleiben. Die Flüssigkeit darf indessen nicht so viel freie Säure enthalten, dafs etwas chromsaures Bleioxyd dadurch aufgelöst bleibt. Essigsäure kann ohne Nachtheil im Ueberschusse vorhanden sein, denn das chromsaure Bleioxyd ist darin unlöslich.

Hat man eine feste Verbindung von Chromsäure und Chromoxyd zu untersuchen, so kann man sie, wenn sie frisch gefällt worden ist, mit einer Auflösung von essigsaurem Bleioxyd, zu welcher etwas freie Essigsäure gesetzt worden ist, digeriren. Man erhält so das Chromoxyd aufgelöst, während das chromsaure Bleioxyd ungelöst bleibt. Aus der Auflösung des Chromoxyds entfernt man durch Schwefelwasserstoffgas das überschüssig hinzugesetzte Bleioxyd, und fällt darauf das Chromoxyd. Es ist gut, auch das chromsaure Bleioxyd zu zerlegen, um zu bestimmen, wie viel Chromsäure darin enthalten ist. Dies geschieht am besten durch Chlorwasserstoffsäure und Alkohol; man scheidet das entstandene Chlorblei ab, und bestimmt in der davon abfiltrirten Flüssigkeit die Menge des Chromoxyds, woraus man die der Chromsäure berechnet.

## XXXIX. Arsenik.

**Bestimmung des Arseniks, der arsenichten Säure und der Arseniksäure.** — Um in einer Auflösung arsenichte Säure oder Arseniksäure quantitativ zu bestimmen, kann man nach verschiedenen Methoden verfahren. Enthält die Flüssigkeit, aufser der Arseniksäure nur Salpetersäure und gar keine feuerbeständige Substanz

versetzt man sie mit einer genau gewogenen Menge
isch geglühten reinen Bleioxyds; darauf dampft man die
uflösung bis zur Trocknifs ab, und glüht den Rück-
and in einer kleinen tarirten Platinschale. Den Gehalt
Arseniksäure erfährt man, wenn man das Gewicht des
gewandten Bleioxyds von dem der geglühten Masse
zieht. Es ist hierbei aber nothwendig, dafs sich keine
dere Säure, die mit Bleioxyd ein feuerbeständiges Salz
ldet, neben der Arseniksäure in der Auflösung befindet.
uch die Gegenwart von Ammoniak ist nachtheilig bei
eser Methode der Untersuchung.

Enthält die Flüssigkeit arsenichte Säure, so setzt man
ihr Salpetersäure und eine gewogene Menge von Blei-
xyd, dampft das Ganze ab und glüht den Rückstand,
er aus Arseniksäure und Bleioxyd besteht. Aus der
lenge der Arseniksäure berechnet man die der arsenich-
n Säure. Durch das Glühen des entstandenen salpe-
rsauren Bleioxyds mit der arsenichten Säure wird die-
lbe vollständig in Arseniksäure verwandelt.

Das erhaltene arseniksaure Bleioxyd darf nicht zu
ark geglüht, sondern nur bis zum anfangenden Roth-
lühen erhitzt werden, weil es eine sehr kleine Menge
on Arseniksäure, welche als arsenichte Säure und Sauer-
off entweicht, durch stärkeres Glühen verlieren könnte.

Die arsenichte Säure läfst sich nicht gut in einer ver-
ünnten Flüssigkeit durch Salpetersäure allein, sondern
ur durch Königswasser in Arseniksäure verwandeln. Hier-
ei mufs die Auflösung, wenn sie zu verdünnt ist, concen-
irt werden.

Enthält eine Auflösung, in welcher arsenichte Säure
estimmt werden soll, Chlorwasserstoffsäure, so kann die
lenge derselben nicht auf die beschriebene Weise durch
leioxyd gefunden werden. In diesem Falle, so wie über-
aupt, wenn andere Bestandtheile in der Flüssigkeit ent-
alten sind, durch welche die Untersuchung vermittelst
leioxyds nicht statt finden kann, wendet man zur Be-

stimmung der arsenichten Säure Schwefelwasserstoffgas an, welches man durch die saure Auflösung leitet. Es wird dadurch aus verdünnten sauren Auflösungen ein Schwefelarsenik gefällt, das der arsenichten Säure entsprechend zusammengesetzt ist. Man läfst das Gas so lange durch die Auflösung strömen, bis diese vollständig damit gesättigt ist; darauf stellt man die Auflösung so lange an einen sehr mäfsig erwärmten Ort, bis der Geruch nach Schwefelwasserstoff verschwunden ist. Es werden so noch die letzten Spuren von Schwefelarsenik, die in einer Flüssigkeit, welche mit Schwefelwasserstoffgas gesättigt ist, aufgelöst bleiben, vollständig niedergeschlagen. Es ist nothwendig, wenn man aus einer verdünnten wäfsrigen Auflösung der arsenichten Säure dieselbe durch Schwefelwasserstoffgas als Schwefelarsenik fällen will, zu der Flüssigkeit Chlorwasserstoffsäure zu setzen.

Das erhaltene Schwefelarsenik filtrirt man auf einem gewogenen Filtrum und süfst es aus; darauf wird es bei sehr gelinder Wärme getrocknet und gewogen. Ist man überzeugt, dafs in der Auflösung nur arsenichte Säure vorhanden war, so könnte man die Menge derselben aus dem Gewichte des erhaltenen Schwefelarseniks berechnen; indessen auch selbst in diesem Falle begeht man einen Fehler, weil das erhaltene Schwefelarsenik mehr Schwefel enthält, als es der Rechnung nach enthalten sollte, indem es mit Schwefel aus dem aufgelöst gewesenen Schwefelwasserstoff gemengt ist. Vermuthet man indessen, dafs neben der arsenichten Säure etwas Arseniksäure vorhanden war, so mufs das gebildete Schwefelarsenik stets näher untersucht werden, was auch aus dem so eben angeführten Grunde anzurathen ist, wenn blofs arsenichte Säure in der Flüssigkeit vorhanden ist. Dies geschieht am besten auf folgende Weise: Man schüttet davon, wenn es getrocknet und gewogen worden ist, so viel, wie man vom Filtrum trennen kann, in einen Kolben oder in ein geräumiges Becherglas, und wägt das

ückständige Filtrum wieder, wodurch man die Menge des Schwefelarseniks, die zur Untersuchung angewandt wird, erfährt. Darauf übergiefst man dasselbe mit Königswasser und läfst es damit digeriren. Die Einwirkung der Säure auf das fein zertheilte Schwefelarsenik ist schon in der Kälte sehr heftig, weshalb man die Oxydation in nicht zu kleinen Gefäfsen bewerkstelligen mufs. Das Arsenik wird in Arseniksäure verwandelt; der Schwefel oxydirt sich zum Theil zu Schwefelsäure, zum Theil scheidet er sich als reiner Schwefel ab. Man würde die Digestion zu lange fortsetzen und das Königswasser öfters erneuern müssen, wenn man allen Schwefel vollständig in Schwefelsäure verwandeln wollte. Sobald daher der Schwefel sich zu einigen Klumpen vereinigt hat, filtrirt man ihn auf einem gewogenen Filtrum und süfst ihn aus; dann trocknet man ihn sehr vorsichtig und wägt ihn. Zu der abfiltrirten Flüssigkeit setzt man eine Auflösung von Chlorbaryum, und berechnet aus der Menge der erhaltenen, gut ausgesüfsten schwefelsauren Baryterde die Menge des darin enthaltenen Schwefels. Die schwefelsaure Baryterde ist wegen der Anwesenheit der Salpetersäure in der Auflösung sehr schwer auszuwaschen. — Beide Schwefelmengen geben die Menge des Schwefels in der angewandten Menge des Schwefelarseniks an. Der Verlust zeigt die Menge des Arseniks an, aus welcher man die Menge der arsenichten Säure berechnet.

Hierbei ist indessen die Vorsicht zu beobachten, dafs man nicht eher den unaufgelösten Schwefel filtrirt, als bis er ziemlich lange mit dem Königswasser digerirt hat. Die Farbe des Schwefelarseniks unterscheidet sich nicht sehr von der des Schwefels; bei einiger Erfahrung kann man indessen sehr gut durch die Farbe und das Ansehen des rückständigen Schwefels beurtheilen, ob er Schwefelarsenik enthält oder nicht.

Wenn man aus einer Flüssigkeit arsenichte Säure durch Schwefelwasserstoffgas als Schwefelarsenik gefällt,

und dasselbe dem Gewichte nach bestimmt hat, so pfleg
man oft die kleine Menge des eingemengten Schwefel
vom Schwefelarsenik durch Behandlung mit Ammoniak zu
trennen, wodurch letzteres aufgelöst wird, der Schwefel
aber ungelöst zurückbleibt und seiner Menge nach be-
stimmt werden kann. — Es bleibt indessen nicht die
ganze Menge desselben vollständig zurück, sondern ein
Theil wird durch die Auflösung des Schwefelarseniks in
Ammoniak aufgelöst.

Auf ähnliche Weise, wie die arsenichte Säure, wird
auch durch Schwefelwasserstoffgas die Arseniksäure quan-
titativ in einer Auflösung bestimmt, im Fall dafs dies nicht
auf die oben beschriebene Weise durch Bleioxyd gesche-
hen kann; wie z. B., wenn die Auflösung Chlorwasser-
stoffsäure oder feuerbeständige Bestandtheile enthält. Die
Arseniksäure wird indessen bei Weitem langsamer, als
die arsenichte Säure, durch Schwefelwasserstoffgas gefällt.
Es gehört dazu eine weit längere Zeit, als zur Fällung
irgend einer andern Substanz durch Schwefelwasserstoff-
gas. Auch bleibt eine weit bedeutendere Menge von dem
gebildeten Schwefelarsenik in der schwefelwasserstoffhal-
tigen Flüssigkeit aufgelöst, als bei der Fällung der arse-
nichten Säure. Diese Menge kann indessen auch voll-
ständig niedergeschlagen werden, wenn man das Ganze
so lange einer Digestion bei sehr gelinder Wärme aus-
setzt, bis der Geruch nach Schwefelwasserstoff verschwun-
den ist.

Bei der Fällung keines Metalloxyds, vermittelst Schwe-
felwasserstoffgas, wird so viel Vorsicht erfordert, wie bei
der der Arseniksäure. Wenn man das Schwefelarsenik
vollständig gefällt zu haben glaubt, so ist es dennoch
nothwendig, zu einem Theile der filtrirten Auflösung un-
gefähr ein gleiches Volum von Schwefelwasserstoffwasser
zu setzen und die Flüssigkeit bedeckt stehen zu lassen,
um zu sehen, ob sich nach längerer Zeit noch ein gerin-
ger Niederschlag von Schwefelarsenik bildet.

Weifs

Weifs man gewifs, dafs in der Auflösung nur Arseniksäure vorhanden war, so könnte man wohl aus dem Gewichte des Schwefelarseniks die Menge der Säure berechnen, weil es genau dieser entspricht; doch muſs man hierbei bedenken, dafs das gefällte Schwefelarsenik überschüssigen Schwefel enthalten muſs, welcher durch Zersetzung des aufgelöst gewesenen Schwefelwasserstoffs an der Luft niedergefallen ist. Da dies oft einige Procent betragen könnte, so ist es nothwendig, das erhaltene Schwefelarsenik zu untersuchen. Dies geschieht ganz auf dieselbe Weise, wie die Untersuchung des Schwefelarseniks, das durch Schwefelwasserstoffgas aus Auflösungen der arsenichten Säure gefällt worden ist.

Anstatt durch die verdünnte Auflösung einen Strom von Schwefelwasserstoffgas zu leiten, um den Gehalt an arsenichter Säure oder Arseniksäure zu bestimmen, kann man auch folgendes Verfahren beobachten: Man übersättigt die saure Flüssigkeit mit Ammoniak, und versetzt sie mit einer hinreichenden Menge von Schwefelwasserstoff-Ammoniak, wodurch Schwefelarsenik gebildet wird, das sich im Uebermaafse des Schwefelwasserstoff-Ammoniaks vollständig und leicht auflöst, es mag nun eine Schwefelungsstufe sein, die der arsenichten Säure, oder eine solche, die der Arseniksäure entsprechend zusammengesetzt ist. War die Auflösung sehr concentrirt, so verdünnt man dieselbe mit vielem Wasser, und setzt darauf vorsichtig so viel verdünnte Chlorwasserstoffsäure hinzu, bis dafs sie sehr schwach sauer ist. Unter Entbindung von Schwefelwasserstoffgas wird dann Schwefelarsenik niedergeschlagen. Man digerirt bei sehr gelinder Wärme die Flüssigkeit, bis sie nicht mehr nach Schwefelwasserstoffgas riecht, und filtrirt das Schwefelarsenik davon ab. Es ist durchaus nothwendig, dieses Schwefelarsenik auf die Weise zu untersuchen, wie es so eben angeführt worden ist, weil es viel beigemengten Schwefel

enthält, der bei der Zersetzung des Schwefelwasserstoff-Ammoniaks sich niedergeschlagen hat.

Diese Methode ist, wenigstens zur Bestimmung der Arseniksäure, der vorher erwähnten in vielen Fällen vorzuziehen, weil sie auf diese Weise leichter vollständig als Schwefelarsenik gefällt wird.

Wenn bei dieser Methode die Auflösung des Schwefelarseniks in Schwefelwasserstoff-Ammoniak vor der Zersetzung vermittelst Chlorwasserstoffsäure nicht mit sehr vielem Wasser verdünnt worden ist, und wenn man eine zu grofse Menge von Chlorwasserstoffsäure hinzusetzt, so erhält man nicht die ganze Menge des Arseniks als Schwefelarsenik. In vielen Fällen ist es besser, zur Zersetzung der Flüssigkeit, statt der Chlorwasserstoffsäure, Essigsäure anzuwenden.

Die Methode, die arsenichte Säure und die Arseniksäure als Schwefelarsenik zu fällen, und aus dem erhaltenen Schwefelarsenik die Menge des Arseniks zu bestimmen, ist, aufser der weiter unten anzuführenden Methode von **Berthier**, fast die einzige, welche genügende Resultate giebt. Gewöhnlich fällt man die Arseniksäure durch Auflösungen von essigsaurem oder salpetersaurem Bleioxyd als arseniksaures Bleioxyd, und bestimmt aus dem Gewichte desselben die Menge der Arseniksäure. Diese Methode giebt aber Resultate, mit denen man selten zufrieden sein darf; ohnehin ist sie mit mehr Schwierigkeiten verknüpft, als die beschriebene Methode, wenn in der Auflösung noch andere Metalloxyde vorhanden sind. Da es ferner nothwendig ist, die Menge der Arseniksäure im gebildeten arseniksauren Bleioxyde noch zu bestimmen, wenn man Resultate haben will, die sich der Wahrheit nähern sollen, so ist diese Methode mit weit mehr Umständen verknüpft, als die quantitative Bestimmung des Arseniks als Schwefelarsenik.

**Berthier** hat eine andere Methode angegeben, die Arseniksäure quantitativ zu bestimmen, und zwar in Flü

sigkeiten, die nicht nur Salpetersäure und Chlorwasserstoffsäure, sondern auch Schwefelsäure, und selbst auch gewisse feuerbeständige Bestandtheile enthalten können. Man löst eine genau gewogene Menge von reinem metallischen Eisen in der Wärme in Salpetersäure auf, mischt diese Auflösung des Eisenoxyds zu der Flüssigkeit, in welcher die Arseniksäure bestimmt werden soll, und fällt das Ganze durch ein Uebermaafs von Ammoniak. War die Menge des hinzugesetzten Eisenoxyds so grofs, dafs sie mit der Arseniksäure ein basisches Salz bilden kann, so wird alle Arseniksäure gefällt, da das zwei-drittel arseniksaure Eisenoxyd vom Ammoniak weder aufgelöst noch zersetzt wird. Der Niederschlag ist sehr schleimig und schwer auszuwaschen; wenn man indessen einen grofsen Ueberschufs von Eisenoxyd angewandt hat, so wird zwar das Volumen des Niederschlags vermehrt; er trägt aber dazu bei, das Auswaschen zu beschleunigen, weil der Niederschlag in demselben Verhältnisse weniger schleimig wird, und die Flüssigkeit und das Aussüfsungswasser besser durchläfst. Nach dem Trocknen wird der Niederschlag geglüht. Hierbei mufs man im Anfange eine sehr gelinde Hitze anwenden, denn er enthält etwas Ammoniak, welches dadurch ausgetrieben wird. Wenn dies nicht geschieht, so kann durch eine zu plötzliche Hitze durch das Ammoniak etwas Arseniksäure zu arsenichter Säure reducirt werden und verloren gehen. Wenn in der Flüssigkeit Schwefelsäure enthalten war, so ist es anzurathen, den Niederschlag nach dem ersten Glühen und Wägen noch einmal zu glühen, um zu sehen, ob er dadurch nichts mehr an Gewicht verliert, weil es möglich ist, dafs bei einem zu kurze Zeit anhaltenden Glühen nicht alle Schwefelsäure vollkommen verjagt worden wäre.

Aus dem Gewichte des erhaltenen geglühten Niederschlags findet man die Menge der in der Auflösung enthalten gewesenen Arseniksäure; denn was derselbe

mehr wiegt, als das darin enthaltene Eisenoxyd, best
aus Arseniksäure. Da die Menge des aufgelösten Eis
bekannt ist, so ist es auch die des Eisenoxyds; doch
hierbei zu bemerken, dafs jedes geschmeidige Eisen n
eine geringe Menge Kohle enthält. Man kann ann
men, dafs der Kohlengehalt des gewöhnlichen geschmei
gen Eisens ½ Procent beträgt, und dafs daher 100 The
desselben nur 143,50 Theile Eisenoxyd statt 144,22 The
geben.

Man mufs vermeiden, diese Methode anzuwend
wenn in der arseniksäurehaltigen Flüssigkeit Metalloxy
enthalten sind, wenn sie auch von einem Ueberschu
von Ammoniak nicht gefällt werden. Auch Kalker
Strontianerde und Baryterde darf die Flüssigkeit ni
enthalten. Von den feuerbeständigen Bestandtheilen si
es fast nur die Alkalien, deren Gegenwart nicht nachth
lig wirkt.

Es ist nothwendig, keine zu geringe Menge von
senoxyd zur Flüssigkeit zu setzen, da das neutrale ar
niksaure Eisenoxyd vom Ammoniak aufgelöst wird. E
grofser Ueberschufs von Eisenoxyd hingegen ist, wie sch
oben bemerkt wurde, vortheilhaft. Für zwei Theile A
seniksäure, die man in der Flüssigkeit vermuthet, ka
man einen Theil Eisen anwenden.

Durch diese Methode kann auch die Menge der ar
nichten Säure in einer Flüssigkeit bestimmt werden, na
dem dieselbe vermittelst Königswasser in Arseniksäure v
wandelt worden ist.

Nur in besonderen Fällen ist die Methode von Be
thier anzurathen. Sehr häufig fällt nicht die ganze Men
der Arseniksäure durch Ammoniak, sondern ein gerin
Theil bleibt in demselben aufgelöst, besonders wenn v
davon angewandt worden ist. Man thut daher in den m
sten Fällen besser, die Arseniksäure durch Schwefelw
serstoffgas oder Schwefelwasserstoff-Ammoniak zu
stimmen.

**Trennung der arsenichten Säure und der rseniksäure von den Oxyden des Chroms, des itans, des Urans, des Nickels, des Kobalts, s Zinks, des Eisens, des Mangans, den Erden d den Alkalien.** — Die Trennung der arsenichten ure oder der Arseniksäure von diesen Substanzen, die rch Schwefelwasserstoffgas nicht gefällt werden können, schieht durch dieses Gas. Man mufs die verdünnte Auf-sung sauer machen, wozu in den meisten Fällen am sten sich Chlorwasserstoffsäure eignet, und das Gas so nge hindurch strömen lassen, bis sie vollständig damit sättigt ist; darauf läfst man sie so lange bei sehr ge-der Wärme stehen, bis sie nicht mehr nach Schwefel-asserstoffgas riecht. Das gefällte Schwefelarsenik wird trirt und auf die Weise bestimmt, wie es oben ange-hrt worden ist. Aus der abfiltrirten Flüssigkeit schei-t man die andern Substanzen. War Eisenoxyd in der flösung, so ist es durch das Schwefelwasserstoffgas in senoxydul verwandelt worden.

Ist das Arsenik im regulinischen Zustande mit den etallen jener genannten Oxyde verbunden, so wird die girung in Salpetersäure oder in Königswasser aufgelöst; e Auflösung wird verdünnt und mit Schwefelwasser-offgas behandelt. Es ist in diesem Falle die Behand-ng der Legirung mit Salpetersäure in einigen Fällen r mit Königswasser vorzuziehen, weil durch Salpeter-ure vorzüglich nur arsenichte Säure, durch Königswas-r hingegen vorzüglich Arseniksäure gebildet wird, und tztere schwieriger durch Schwefelwasserstoffgas nieder-schlagen wird, als erstere. Hat man eine arsenikhal-e Legirung in der Hitze in Salpetersäure aufgelöst, so ut man gut daran, die Auflösung, wenn sie noch heifs, mit Wasser zu verdünnen, ehe sonst beim Erkalten senichte Säure in derselben herauskrystallisirt. Ueber-upt hat die Anwendung der Salpetersäure den Nach-eil, dafs sie zu wenig arsenichte Säure auflöst. Ist da-

moniak nicht aufgelöst werden. Man zieht manchmal diese Methode der vor, nach welcher man Schwefelwasserstoffgas durch die saure Auflösung streichen läfst, um das Arsenik von den genannten Oxyden zu trennen. Aber auch in diesem Falle mufs man die unlöslichen Schwefelmetalle gehörig mit dem Ueberschusse von Schwefelwasserstoff-Ammoniak digeriren lassen, weil sie sonst noch kleine Mengen von Schwefelarsenik enthalten können. Hat man auf diese Weise die Oxyde des Eisens von den Säuren des Arseniks getrennt, so geschieht es manchmal, dafs bei der Auflösung des Schwefeleisens in Chlorwasserstoffsäure sehr kleine Mengen von Schwefelarsenik ungelöst zurückbleiben; dies ist indessen nicht der Fall, wenn die Digestion mit Schwefelwasserstoff-Ammoniak mit gehöriger Vorsicht geschehen ist.

Auch die Alkalien und selbst die Erden pflegt man wohl manchmal durch Schwefelwasserstoff-Ammoniak von den Säuren des Arseniks zu trennen. Bevor man dies Reagens anwendet, macht man die Auflösung, wenn sie sauer ist, durch Ammoniak alkalisch. Durch Chlorwasserstoffsäure schlägt man dann das Schwefelarsenik nieder; in der vom Schwefelarsenik abfiltrirten Flüssigkeit bestimmt man das Alkali oder die Erde.

Man pflegt oft, wenn arseniksaure Metalloxyde in Säuren aufgelöst sind, durch ein Uebermaafs von reiner Kalilösung die Metalloxyde zu fällen. Diese Methode darf aber nie angewandt werden, wenn man ein Resultat erhalten will, das der Wahrheit sich nähern soll. Wenn auch eine Base durch Alkalien, es mögen nun reine oder kohlensaure sein, vollständig aus ihren Auflösungen in Chlorwasserstoffsäure, Salpetersäure, Schwefelsäure oder anderen flüchtigen Säuren gefällt wird, so geschieht dies nicht, wenn Arseniksäure zugleich in der Auflösung enthalten ist. Setzt man so viel des Alkali's hinzu, dafs die Auflösung gerade gesättigt wird, so fällt das arseniksaure Salz nieder; setzt man mehr vom Alkali hinzu, so ent-

hält zwar der Niederschlag weniger Arseniksäure, aber fast nie kann man es durch den gröfsten Ueberschufs von Alkali dahin bringen, dafs alle Arseniksäure der Base vollständig entzogen wird.

Hat man indessen arseniksaure Verbindungen im trocknen Zustande zu untersuchen, welche eine Base enthalten, die im kohlensauren Alkali nicht auflöslich ist, so kann die Trennung derselben von der Arseniksäure auf die Weise geschehen, dafs man eine gewogene Menge der fein gepulverten arseniksauren Verbindung mit dem Dreifachen des Gewichts an trocknem kohlensauren Kali oder Natron in einem grofsen Platintiegel zusammenmengt und sie damit glüht. Die geglühte Masse wird mit Wasser behandelt, welches das entstandene arseniksaure und das überschüssige kohlensaure Alkali auflöst, während die Oxyde, die mit der Arseniksäure verbunden waren, ungelöst zurückbleiben. Man süfst diese aus, und bestimmt das Gewicht derselben. In fast allen Fällen ist es indessen besser, dieselben in Chlorwasserstoffsäure aufzulösen, und sie durch Ammoniak oder andere Fällungsmittel niederzuschlagen, weil sie oft kleine Mengen des feuerbeständigen Alkali's enthalten können, die durch Auswaschen nicht davon zu trennen sind.

Die Menge der Arseniksäure, die mit den Oxyden verbunden war, ergiebt sich nach Bestimmung der letztern durch den Verlust; man kann indessen auch die Menge derselben in der von den unlöslichen Basen abfiltrirten Flüssigkeit vermittelst Schwefelwasserstoff-Ammoniak, oder, nachdem dieselbe sauer gemacht worden ist, durch Schwefelwasserstoffgas bestimmen.

Auf diese Weise lassen sich Verbindungen der Arseniksäure mit den Oxyden des Mangans, des Eisens, des Zinks, des Kobalts, des Nickels, des Kupfers und anderer Metalle untersuchen. Wenn indessen die Verbindung Thonerde enthält, so kann dieselbe auf diese Weise nicht von der Arseniksäure getrennt werden.

bilden, die in Wasser oder in schwachem Weingeist unlöslich sind, können von der Arseniksäure auf eine sehr leichte und sichere Art getrennt und ihrer Menge nach bestimmt werden. Diese Basen sind: Baryterde, Kalkerde, Strontianerde und Bleioxyd. Sind diese Basen an Arseniksäure gebunden, und hat man die Verbindung im festen Zustande zu untersuchen, so bestimmt man erst das Gewicht derselben. Enthält sie Wasser, so muſs sie vor dem Wägen geglüht werden. Man übergieſst sie darauf im gepulverten Zustande mit Schwefelsäure, und digerirt sie damit einige Zeit. Darauf setzt man, wenn die Base nur Baryterde ist, Wasser hinzu, filtrirt die schwefelsaure Baryterde ab, süſst sie aus, bestimmt das Gewicht derselben, und berechnet daraus den Gehalt an Baryterde; die Menge der Arseniksäure findet man dann sehr genau durch den Verlust. Ist die Base Kalkerde, Strontianerde oder Bleioxyd, so setzt man zu der Verbindung, wenn sie durch Schwefelsäure zersetzt worden ist, nicht Wasser, sondern Weingeist; in diesem sind die schwefelsauren Verbindungen dieser Basen unlöslich; die ausgeschiedene Arseniksäure und die überschüssig zugesetzte Schwefelsäure lösen sich aber darin auf. Man filtrirt die schwefelsauren Salze, süſst sie mit Weingeist aus, bestimmt dann das Gewicht derselben, und berechnet daraus die Quantität der Basen. Die Menge der Arseniksäure findet man durch den Verlust. Da die Basen im schwefelsauren Zustande sehr genau bestimmt werden können, so ist es nur in wenigen Fällen anzurathen, in der von den schwefelsauren Basen abfiltrirten Auflösung die Arseniksäure zu bestimmen, zumal wenn diese Alkohol enthält.

Ehe man indessen diese arseniksauren Verbindungen mit Schwefelsäure digerirt, ist es gut, sie vorher mit Chlorwasserstoffsäure zu behandeln, worin die neutralen und basischen arseniksauren Salze alle auflöslich sind; auch die sauren arseniksauren Verbindungen lösen sich darin

auf, doch nur, wenn sie getrocknet sind. Die meisten sauren arseniksauren Verbindungen, deren Basen Erden oder Metalloxyde sind, werden von concentrirter Chlorwasserstoffsäure nach dem Glühen oft nicht aufgelöst. Diese können nur zersetzt werden, wenn man sie in einer Platinschale im gepulverten Zustande mit concentrirter Schwefelsäure siedet und ziemlich lange mit dem Sieden anhält; doch mufs dieses nicht so lange fortgesetzt werden, bis alle Schwefelsäure verraucht ist. Uebergiefst man nach dem Erkalten die Masse mit Wasser, so löst sie sich vollkommen darin auf, wenn die Base nicht eine von denen ist, die unlösliche oder schwerlösliche Verbindungen mit der Schwefelsäure bilden.

Die Verbindungen der arsenichten Säure mit den vier genannten Basen können ebenfalls sehr genau untersucht werden. Nach dem Trocknen wägt man sie, am besten in einer kleinen tarirten Platinschale oder Platintiegel, und übergiefst sie mit reiner Salpetersäure von gewöhnlicher Stärke. Das Ganze wird bei sehr schwacher Hitze, bei welcher die Säure selbst nicht zum gelindesten Kochen kommen darf, abgedampft, und darauf die trokkene Masse bis zum anfangenden Glühen erhitzt, worauf sie gewogen wird. Man kann das Erhitzen und Wägen wiederholen, um zu sehen, ob das Gewicht der oxydirten Masse dasselbe bleibt. Erhitzt man dieselbe zu stark, so könnte von derselben bisweilen etwas Arseniksäure als arsenichte Säure und Sauerstoff verflüchtigt werden. Die erhaltene geglühte arseniksaure Verbindung wird durch Chlorwasserstoffsäure und Schwefelsäure auf die Weise zersetzt, wie es so eben erwähnt worden ist. Nach Wägung der schwefelsauren Erde kann man alle Bestandtheile der arsenichtsauren Verbindung, auch den Gehalt an Wasser, das in allen arsenichtsauren Salzen enthalten ist, bestimmen. Das Gewicht der schwefelsauren Erde giebt die Menge der Base; zieht man dieses von der Menge der oxydirten geglühten arseniksauren Masse ab,

so erhält man die Menge der Arseniksäure in derselbe
aus der man die der arsenichten Säure in der Verbi
dung berechnet. Was die angewandte Menge der arse
nichtsauren Verbindung mehr beträgt, als die Menge de
Base und der berechneten arsenichten Säure, besteht i
Wasser.

Trennung des Arseniks in Legirungen vo
andern Metallen. — Hat man eine Verbindung vo
regulinischem Arsenik mit andern Metallen zu unters
chen, so kann man die meisten dieser Metalle von de
Arsenik durch Chlor auf die Weise trennen, wie das An
timon dadurch von Metallen geschieden wird, deren Chlor
verbindungen nicht flüchtig sind; die Beschreibung diese
Methode findet man S. 270. Die regulinischen Arsenik
verbindungen lassen sich indessen nicht so leicht durc
Chlor zersetzen, wie die Verbindungen, welche Schwe
felarsenik und Schwefelantimon mit andern Schwefelme
tallen bilden, von deren Zerlegung durch Chlor weite
unten beim Schwefel gesprochen werden soll. Wenn ma
von mancher Arsenikverbindung auch nur einige Gram
men zur Untersuchung angewandt, und Chlor über di
erwärmte Verbindung einen Tag hindurch hat streiche
lassen, so ist oft noch ein Theil derselben unzersetzt i
der Glaskugel geblieben. Behandelt man daher die nich
flüchtigen Chlormetalle mit Wasser, um sie darin aufzu
lösen, wenn sie darin auflöslich sind, so bleibt der unze
setzte Theil der Verbindung ungelöst zurück; die Meng
desselben mufs dann bestimmt und vom Gewichte de
angewandten Quantität abgezogen werden. Wegen de
langsamen Zersetzbarkeit der Arsenikmetalle ist die Un
tersuchung durch Chlor nur dann vorzüglich anwendba
wenn die Metalle von der Art sind, dafs ihre Oxyde we
der durch Schwefelwasserstoffgas, noch durch Schwefel
wasserstoff-Ammoniak von den Säuren des Arseniks ge
trennt werden können. Ist dies indessen der Fall, s
löst man die metallische Arsenikverbindung in Salpeter
säure oder in Königswasser auf.

Trennung des Arseniks vom Zinn. — Die rennung des Zinnes vom Arsenik ist mit Schwierigkei-n verbunden, die bis jetzt noch nicht überwunden sind. an kennt noch keine sichere Trennungsart beider Me-lle.

Trennung des Arseniks vom Antimon. — Die rennung des Antimons vom Arsenik ist gleichfalls mit elen Schwierigkeiten verbunden. Sind indessen beide etalle im regulinischen Zustande mit einander vereinigt, kann man schon durch bloſses Erhitzen beim Aus-chluſs der atmosphärischen Luft das Arsenik vom Anti-on trennen, indem das Arsenik von diesem abdestillirt ird. Diese Methode ist bei der Trennung des Arseniks on andern Metallen nicht anwendbar, weil diese in der Glühhitze gewöhnlich einen Theil, oft aber auch die ganze Menge des mit ihnen verbundenen Arseniks zurückbehal-en, der auch dann oft nur zum kleinsten Theile durch östen an der Luft wegzutreiben ist.

Um Antimon von Arsenik zu trennen, ist es am be-ten, die Legirung in einer Atmosphäre von Wasserstoff-as zu glühen. Man kann sich dazu eines solchen Ap-parats bedienen, wie S. 116. abgebildet ist; wenn die Menge des Arseniks bedeutend ist, muſs man hierbei dar-auf sehen, daſs die hintere Glasröhre, welche an die Glas-kugel *g* angelöthet ist, nicht von zu geringem Durchmes-ser ist. Sobald der Apparat mit Wasserstoffgas angefüllt ist, erhitzt man die Glaskugel *g*, und fährt mit dem Er-hitzen so lange fort, als sich noch metallisches Arsenik in der hintern Glasröhre absetzt. Mit einer kleinen Spi-ituslampe treibt man das Arsenik immer weiter aus der Röhre fort, bis sie rein davon ist. Wenn das Arsenik vollständig aus der Röhre getrieben ist, läſst man die Glaskugel erkalten, während das Wasserstoffgas noch im-mer dadurch geleitet wird. Darauf wägt man diese mit dem zurückgebliebenen metallischen Antimon, und findet so die Menge des Arseniks durch den Verlust. Es ist hierbei nothwendig, keine zu starke Hitze zu geben, da-

mit sich nicht etwas Antimon mit verflüchtigt. Uebrigens versteht es sich von selbst, dafs man, der Gesundheit wegen, bei diesem Versuche sehr vorsichtig sein mufs, um nicht etwas von den Arsenikdämpfen einzuathmen. Der Versuch mufs daher auch nicht in einem Zimmer des Laboratoriums, sondern unter einem Rauchfange angestellt werden. — Fast alles in der Natur, unter dem Namen Scherbenkobalt, vorkommende Arsenik enthält kleine Quantitäten von Antimon, die auf die so eben beschriebene Weise bestimmt werden können.

Sind indessen Antimon und Arsenik in einer Flüs-sigkeit aufgelöst, oder sind beide Metalle im festen Zustande noch mit andern Substanzen verbunden, so dafs die so eben beschriebene Methode der Scheidung nicht angewandt werden kann, so müssen beide Metalle auf eine andere Weise von einander getrennt werden. Man verdünnt dann die Auflösung beider mit einer hinreichenden Menge Wasser, weshalb man sie vorher mit Weinsteinsäure versetzt, weil sie sonst durch's Verdünnen würde milchicht werden. Besteht die zu untersuchende Verbindung aus regulinischen Metallen, so mufs man sie in Königswasser auflösen, die Auflösung mit Weinsteinsäure versetzen und darauf mit Wasser verdünnen. Durch die verdünnte Auflösung leitet man dann so lange Schwefelwasserstoffgas, bis sie vollständig damit gesättigt ist, und erwärmt sie darauf sehr gelinde, damit die Schwefelmetalle sich vollständig ausscheiden können. Wenn in der Auflösung Arseniksäure enthalten ist, so sieht man deutlich, dafs zuerst das Schwefelantimon, und später erst das Schwefelarsenik gefällt wird, so dafs zuerst eine oranienrothe Schicht entsteht, die nachher von einer hellgelben Schicht bedeckt wird. Es ist daher nöthig, durch fleifsiges Umrühren mit einem Glasstabe beide mit einander gut zu mengen, ehe man sie filtrirt.

Das Filtriren geschieht durch ein gewogenes Filtrum, auf welchem man die Schwefelmetalle bei höchst gelin-

der

er Wärme so lange trocknet, bis sie nichts mehr an Ge-
icht verlieren. Wenn nun das Gewicht der Schwefel-
etalle bestimmt ist, schüttet man einen beliebigen Theil
avon, etwa die Hälfte, in ein Becherglas; darauf erwärmt
an das rückständige Schwefelmetall mit dem Filtrum
iederum höchst gelinde, und wägt es, wodurch sich die
Menge der Schwefelmetalle ergiebt, die zur weiteren Un-
ersuchung genommen wird. Diese oxydirt man in dem
Becherglase sehr vorsichtig durch Königswasser; am be-
ten geschieht dies auf die Weise, wie es S. 261. beim
Oxydiren des Schwefelantimons angegeben ist. Die Auf-
lösung derselben versetzt man darauf mit Weinsteinsäure
und verdünnt sie mit Wasser; hat sich Schwefel hierbei
abgeschieden, so filtrirt man diesen von der Flüssigkeit
ab, und bestimmt die Menge desselben. Aus der abfil-
trirten Flüssigkeit fällt man durch eine Auflösung von
Chlorbaryum die gebildete Schwefelsäure. Aus dem Ge-
wichte der schwefelsauren Baryterde berechnet man den
darin befindlichen Gehalt an Schwefel, zu welchem man
noch die Menge Schwefel hinzurechnet, welche durch das
Königswasser nicht oxydirt worden ist. Wenn man nun
so den Gehalt an Schwefel in einer gewogenen Menge
der Schwefelmetalle bestimmt hat, ergiebt sich das ge-
meinschaftliche Gewicht des Antimons und des Arseniks
leicht.

Ein anderer Theil der erhaltenen Schwefelmetalle
wird in einer Atmosphäre von Wasserstoffgas auf eine
ähnliche Weise behandelt, wie das Schwefelantimon, wenn
darin die Menge des Antimons bestimmt werden soll. Die
nähere Beschreibung findet man S. 263. Man wägt eine
Glaskugel, an welche zu beiden Seiten Glasröhren ange-
löthet sind, und füllt sie mit einer beliebigen Menge der
erhaltenen getrockneten Schwefelmetalle an; darauf rei-
nigt man die Glasröhren mit der Fahne einer Feder sehr
sorgfältig, und wägt das Ganze von Neuem, wodurch
man die Menge der Schwefelmetalle erfährt, die zum

Versuche angewandt wird. Wenn der Apparat zusam
mengesetzt und mit Wasserstoffgas angefüllt ist, erhitz
man die Kugel erst allmählig und dann stärker. Es ent
weicht zuerst der überschüssige Schwefel des Schwefel
antimons; darauf sublimirt sich Schwefelarsenik, von dem
ein Theil durch die Einwirkung des Wasserstoffgases in
metallisches Arsenik verwandelt wird. Man trägt Sorge
durch die Flamme einer kleinen Spirituslampe alles Sub
limirte aus der Röhre zu treiben. Sehr nothwendig is
es, die Glaskugel nicht zu lange stark zu erhitzen, wei
sonst mit dem sublimirten Arsenik leicht auch Antimo
fortgehen kann; doch darf man wiederum keine zu schwa
che Hitze geben, weil dann die Reduction nicht vollstän
dig geschieht. Das zurückgebliebene Antimon wird ge
wogen.

Wenn man die gehörige Vorsicht beobachtet, gieb
diese Methode ein Resultat, mit welchem man zufriede
sein mufs, obgleich es nicht vollkommen genau ist; e
weicht jedoch gewöhnlich nur um ein halbes Procent vo
der Wahrheit ab.

Da man auf diese Weise den Antimongehalt in de
erhaltenen Schwefelmetallen erfährt, und durch einen an
dern Versuch schon den Schwefelgehalt in denselben be
stimmt hat, so ergiebt sich die darin befindliche Meng
Arsenik durch den Verlust.

Diese Methode, Arsenik von Antimon zu trennen, i
andern Methoden, die man zur Scheidung beider Metal
oder der Oxyde beider vorgeschlagen hat, vorzuziehe
denn diese geben Resultate, die sich mehr von der Wah
heit entfernen. — Es ist übrigens nöthig, das Schwefe
arsenik in einer Atmosphäre von Wasserstoffgas von de
Antimon abzutreiben, weil bei einer gewöhnlichen Desti
lation eine nicht unbedeutende Menge von Schwefelanti
mon mit dem Schwefelarsenik verflüchtigt wird.

Es braucht wohl kaum bemerkt zu werden, dafs man
bei der angeführten Methode Sorge tragen mufs, nichts

on den Arsenikdämpfen einzuathmen; auch versteht es ch, dafs die Operation unter einem Rauchfange, und icht in einem Zimmer des Laboratoriums angestellt weren mufs.

Man sieht ein, dafs nach dieser Methode der geingste Gehalt an Antimon im Schwefelarsenik leichter ufgefunden und gewogen werden kann, als sich ein geinger Gehalt an Arsenik im Schwefelantimon bestimmen läfst.

Gewöhnlich sucht man das Arsenik vom Antimon auf ine andere Weise zu trennen. Man behandelt die gepulverte Legirung mit Salpetersäure so lange, bis sie vollständig oxydirt worden ist, verdünnt darauf das Ganze mit Wasser, und filtrirt das in der Salpetersäure unlösliche Antimonoxyd von der aufgelösten arsenichten Säure ab. Diese Auflösung versetzt man noch mit ein wenig Ammoniak, womit man dieselbe genau sättigen mufs, um die geringe Menge des aufgelösten Antimonoxyds zu fällen. Oder man behandelt auch die gepulverte Legirung von Antimon und Arsenik mit Königswasser, dampft die saure Auflösung, zur Verjagung der Salpetersäure und Chlorwasserstoffsäure, bis zur Trocknifs ab, ohne dabei die Masse zu stark zu erhitzen, und trennt die gebildete Antimonsäure von der Arseniksäure durch Wasser. Die kleine Menge der aufgelösten Antimonsäure fällt man aus der Auflösung dadurch, dafs man dieselbe genau mit Ammoniak sättigt. — Beide Methoden geben indessen deshalb keine genauen Resultate, weil in dem erhaltenen ungelösten Antimonoxyd oder der antimonichten Säure eine nicht unbeträchtliche Menge von arsenichter Säure oder von Arseniksäure zurückbleibt. Sie können daher bei quantitativen Analysen nicht angewandt werden, sondern nur bei qualitativen Untersuchungen zur Entdeckung eines Arsenikgehalts in Antimonverbindungen mit Vortheil gebraucht werden.

Hat man eine regulinische Verbindung von Arsenik

und Antimon mit andern Metallen, oder haben sich di
Oxyde beider mit denen anderer Metalle verbunden, so
löst man die Verbindung in Königswasser, oder wenn si
oxydirt ist, in Chlorwasserstoffsäure auf, setzt zu der Auf
lösung Weinsteinsäure, und verdünnt sie mit Wasser. Dar
auf fällt man das Antimon und das Arsenik durch Schwe
felwasserstoffgas, wenn nämlich die andern Metalle au
sauren Auflösungen durch dieses Gas nicht gefällt wer
den. Die vom Schwefelantimon und Schwefelarsenik ab
filtrirte Flüssigkeit übersättigt man mit Ammoniak, un
fällt aus ihr die übrigen Metalloxyde durch Schwefelwa
serstoff-Ammoniak; denn die Gegenwart der Weinstein
säure hindert, dafs sie durch andere Fällungsmittel nieder
geschlagen werden können. Am schwersten ist es dann
das Nickel zu fällen, da bekanntlich die Fällung desse
ben durch Schwefelwasserstoff-Ammoniak mit grofse
Schwierigkeiten verknüpft ist. — Sind hingegen die m
dem Antimon und Arsenik verbundenen Metalle aus sau
ren Auflösungen durch Schwefelwasserstoffgas fällbar, s
mufs die Trennung durch Schwefelwasserstoff-Ammonia
geschehen.

**Bestimmung der Mengen von arsenichte Säure und von Arseniksäure, wenn beide zu sammen vorkommen.** — Die Trennung und quanti
tative Bestimmung der arsenichten Säure und der Arse
niksäure, wenn beide zusammen in einer Flüssigkeit ent
halten sind, ist mit solchen Schwierigkeiten verbunde
dafs sie noch nicht überwunden worden sind. Man könn
zwar das Arsenik durch Schwefelwasserstoffgas fällen, un
durch die Analyse des erhaltenen Schwefelarseniks d
Menge des Sauerstoffs und des Arseniks berechnen, we
che in den Säuren zusammengenommen enthalten sin
woraus sich wohl berechnen liefse, wie viel davon z
arsenichten Säure, und wie viel zur Arseniksäure gehö
habe; man mufs indessen bedenken, dafs das so erha
tene Resultat sehr weit von der Wahrheit entfernt se

s, weil mit dem Schwefelarsenik zugleich auch noch
er Schwefel durch Zersetzung des aufgelösten Schwe-
rasserstoffs niederfällt, wodurch alle Berechnung un-
er wird.

## XL. Tellur.

**Bestimmung des Tellurs, der tellurichten ure und der Tellursäure.** — Ist das Tellur in
er Auflösung als tellurichte Säure enthalten, und will
n es quantitativ bestimmen, so thut man am besten,
durch schweflichte Säure zu reduciren. Das reducirte
llur wird auf einem gewogenen Filtrum filtrirt, sorg-
tig bei gelinder Hitze getrocknet und, wenn es durch
neuertes Trocknen an Gewicht nichts mehr verliert,
wogen. Statt einer Auflösung von schweflichter Säure
Wasser, wendet man lieber eine Auflösung von schwef-
htsaurem Ammoniak oder Natron an. Hat man eine
kalische Auflösung der tellurichten Säure, so macht man
e durch Chlorwasserstoffsäure sauer, und setzt so viel
on dieser Säure hinzu, daſs die anfangs gefällte tellu-
richte Säure in dem Uebermaaſse der Säure sich wieder
auflöst. Die saure Auflösung erwärmt man in einer Fla-
sche oder Kolben, ohne sie bis zum Kochen zu bringen;
darauf setzt man nach und nach etwas von der Auflösung
des schweflichtsauren Alkali's hinzu. Das Tellur scheidet
sich dann als ein schwarzes, voluminöses Pulver ab. Man
muſs hierbei darauf sehen, daſs die Auflösung immer freie
schweflichte Säure, so wie auch freie Chlorwasserstoff-
säure, und zwar nicht zu viel von letzterer enthält, aber
doch wenigstens so viel, daſs keine tellurichte Säure als
Hydrat gefällt wird, wenn die Auflösung des schweflicht-
sauren Salzes hinzugefügt wird; in diesem Falle bleibt das
Gefällte unzersetzt. Je concentrirter die Flüssigkeit, desto
schneller und vollständiger geschicht die Fällung. Setzt
man das schweflichtsaure Alkali zur kalten Flüssigkeit, so

farblos, und erst nach einig
bräunen und schwarzes Tell

ehe durch die schweflichte Säu
tellurichten Säure als metallisch
Man thut, nach Berzelius, a
keit, wenn sie hinreichend concentri
an einem warmen Orte in der verkor
einem Ueberschusse von schweflicht
Man filtrirt darauf das Metall, wäh
keit nach schweflichter Säure riecht. M
unbedeckt, auch nur während einiger Aug
ausgesüfst worden ist, auf dem Filtrum
mit atmosphärischer Luft lassen, weil es sons
Gegenwart von etwas Chlorwasserstoffsäure, bald ox
und etwas Chlortellur bildet, das aufgelöst di
durchfiltrirte Flüssigkeit, welche freie schweflicht
enthält, trübt, indem diese die aufgelöste tellurich
reducirt. Es ist daher besser, die klare Flüssig
der Flasche durch's Filtrum zu giefsen, und da
mit Wasser, das schweflichte Säure enthält, in der
erst etwas auszusüfsen, ehe man es auch aufs
bringt.

Nach der Reduction der tellurichten Säure, vermittelst
schweflichter Säure, mufs man nie die Vorsicht unterlas-
die vom reducirten Tellur abfiltrirte saure Flüssigkeit
einmal zu erwärmen, um durch einen neuen Zusatz
schweflichtsaurem Alkali sich bestimmt zu überzeu-
dafs alles Tellur vollständig aus der Flüssigkeit aus-
geschieden worden sei. Es ist dies sehr häufig nicht der
wenn man nicht längere Zeit die Auflösung der
tellurichten Säure mit dem schweflichtsauren Alkali er-
hat.

Enthielt die Auflösung der tellurichten Säure Salpeter-
so ist das erhaltene Resultat unsicher, denn durch di
gebundene Salpetersäure kann leicht etwas reducirte

llur wieder aufgelöst werden. Um dies zu vermeiden, fs man vor dem Zusatze des schweflichtsauren Alkali's h und nach Chlorwasserstoffsäure zur Auflösung setzen, l diese durch Erhitzen so lange concentriren, bis durch hinzugefügte Säure die Salpetersäure vollständig zerrt ist. Dafs dies geschehen ist, sieht man, wenn die flösung beim Erwärmen nur einen Geruch nach rein Chlorwasserstoffgas entwickelt, das auch nicht entnt nach Chlor riechen darf. Man verdünnt die contrirte Auflösung mit etwas Wasser, und reducirt dar das Tellur durch schweflichtsaures Alkali. — Man n auch, nach Berzelius, die Salpetersäure aus der ssigkeit auf die Weise entfernen, dafs man dieselbe Wasserbade abdunstet, bis sie vollständig zerstört wor ist. Wenn nun auch Chlorwasserstoffsäure in der flösung enthalten ist, so geht durch's Abdampfen kein lortellur verloren, weil dasselbe bei dieser Tempera noch nicht flüchtig ist.

Nach dem Trocknen schrumpft das Tellur sehr zumen und nimmt ein sehr geringes Volumen ein.

Ist in einer Auflösung tellurichte Säure in andern uren aufgelöst, namentlich in Schwefelsäure, so könnte auf die Weise bestimmt werden, dafs man die Aufung bis zur Trocknifs abdampft, und die trockene sse in einem Platintiegel schmilzt, wodurch die Schwesäure verflüchtigt wird, und die tellurichte Säure im ystallinischen Zustande zurückbleibt. Ist in einer Aufung das Tellur als Tellursäure enthalten, so wird diebe so lange in der Wärme mit Chlorwasserstoffsäure handelt, bis sie nicht mehr Chlorgas entwickelt, worauf in tellurichte Säure verwandelt worden ist, die auf beschriebene Weise durch schweflichte Säure redut wird.

Man kann, nach Berzelius (Poggendorff's Anlen, Bd. XXXII. S. 598.), die Tellursäure auch unmitbar in der Auflösung der tellursauren Salze als basisch

tellursaures Silberoxyd bestimmen. Man setzt zu der Auflösung salpetersaure Silberoxydauflösung in einem kleinen Ueberschusse, worauf man den Niederschlag in Ammoniak auflöst, die Flüssigkeit so weit abdampft, bis dafs das überschüssige Ammoniak entfernt ist, und nun das abgeschiedene basisch tellursaure Silberoxyd auf einem gewogenen Filtrum filtrirt, worauf man es sorgsam trocknet. Es enthält 79,8 Th. Silberoxyd und 20,2 Th. Tellursäure. — Man erhält indessen auf diese Weise immer etwas Tellursäure zu wenig; indessen ist die Bestimmung doch hinreichend genau, um von der tellursauren Verbindung zu bestimmen, von welchem Sättigungsgrade sie ist.

Trennung der tellurichten Säure und der Tellursäure von den Oxyden des Chroms, des Urans, des Nickels, des Kobalts, des Zinks, des Eisens, des Mangans, den Erden und den Alkalien. — Die tellurichte Säure wird aus ihren sauren verdünnten Auflösungen durch Schwefelwasserstoffgas als braunschwarzes Schwefeltellur gefällt; es kann hierdurch von den genannten Substanzen getrennt werden. Das gebildete Schwefeltellur wird abfiltrirt. Ist man überzeugt, dafs aufser Schwefeltellur kein anderes Schwefelmetall gefällt worden ist, so könnte man wohl das Schwefeltellur auf einem gewogenen Filtrum filtriren, und nach dem Trocknen das Gewicht desselben bestimmen, woraus sich dann die Menge der tellurichten Säure berechnen liefse. Oft aber ist ein Ueberschufs von Schwefel beim Schwefeltellur, besonders ist dies der Fall, wenn in der Auflösung Eisenoxyd enthalten war. Man mufs dann das gebildete Schwefeltellur noch nafs mit dem Filtrum mit Königswasser digeriren, wodurch das Tellur oxydirt wird, während der Schwefel sich theils ausscheidet, theils in Schwefelsäure verwandelt. Man digerirt so lange, bis der ausgeschiedene Schwefel von ganz gelber Farbe ist; dann filtrirt man die Auflösung, entfernt die darin

findliche Salpetersäure auf die oben erwähnte Art, und ducirt das Tellur durch schweflichtsaures Alkali.

Ist Tellursäure mit den genannten Substanzen vernden und von ihnen zu scheiden, so wird dieselbe rch Behandlung vermittelst Chlorwasserstoffsäure zur in tellurichte Säure verwandelt. Die Tellursäure kann ar ebenfalls durch Schwefelwasserstoffgas gefällt wern, doch geschieht dies so langsam und unvollständig, fs man es vorziehen mufs, die Tellursäure zuvor zu llurichter Säure zu reduciren.

Wenn regulinisches Tellur mit den Metallen der xyde verbunden ist, die aus einer sauren Auflösung durch chwefelwasserstoffgas nicht gefällt werden, so löst man e metallische Verbindung in Salpetersäure oder Königsasser auf, und behandelt die mit Wasser verdünnte uflösung mit Schwefelwasserstoffgas. Zum Auflösen der erbindung mufs man starke Salpetersäure anwenden, eil es manchmal möglich sein kann, dafs bei der Bendlung mit schwacher Salpetersäure eine geringe Entickelung von Tellurwasserstoffgas statt finden könnte.

Aufser durch Schwefelwasserstoffgas, kann die telrichte Säure von den genannten Oxyden leichter noch urch schweflichte Säure, oder durch schweflichtsaures lkali in der sauren Auflösung getrennt werden, da jene xyde durch diese Reagentien nicht gefällt werden. Hat an die metallischen Verbindungen des Tellurs mit den etallen dieser Oxyde in Salpetersäure oder in Königsasser aufgelöst, so hat man vor der Fällung des Tellurs nur dafür zu sorgen, dafs die Salpetersäure in der Auflösung so viel wie möglich entfernt werde. — Das reducirte Tellur enthält bisweilen sehr kleine Mengen von den Metallen, von denen es vermittelst schweflichtsauren Alkali's getrennt wurde, doch ist diese Menge sehr unbedeutend.

In der vom reducirten Tellur abfiltrirten Flüssigkeit bestimmt man die darin enthaltenen Oxyde nach

Methoden, die im Vorhergehenden angeführt word sind.

Trennung der tellurichten Säure und d Tellursäure von den Oxyden des Quecksilbe des Silbers, des Kupfers, des Wismuths, d Bleies und des Cadmiums. — Die tellurichte Säu und die Tellursäure werden von diesen Oxyden dur Schwefelwasserstoff-Ammoniak getrennt; man setzt di im Uebermaafse zu der Auflösung, welche vorher dur Ammoniak übersättigt sein mufs, und läfst sie damit b gelinder Wärme längere Zeit digeriren. Hierdurch wi Schwefeltellur aufgelöst, während die Schwefelverbindu gen der anderen Metalle ungelöst zurückbleiben. Ol gleich das Schwefeltellur leicht im Schwefelwasserstof Ammoniak auflöslich ist, so ist es doch gut, die dari unlöslichen Schwefelmetalle längere Zeit mit einem Uebe schusse desselben bei sehr gelinder Wärme digeriren z lassen.

Ist metallisches Tellur mit den Metallen jener Oxyd verbunden, so wird die Verbindung in Königswasser au gelöst, darauf mit Ammoniak übersättigt und eben so be handelt. Aus der Auflösung im Schwefelwasserstoff-Am moniak fällt man das Schwefeltellur durch sehr verdünnt Chlorwasserstoffsäure, oder durch Essigsäure; darauf fil trirt man das Schwefeltellur, oxydirt es durch Königswas ser, und reducirt aus der Auflösung desselben das Tellu auf die Weise, wie es oben angeführt worden ist. — Au dieselbe Weise können übrigens auch noch die Oxyde des Kobalts, des Zinks, des Eisens und des Mangans vo der tellurichten Säure getrennt werden.

Auch von einigen wenigen der oben genannten Oxyde kann die tellurichte Säure in Auflösungen vermittelst schwef lichter Säure oder schweflichtsauren Alkali's getrennt wer den, wenn diese Oxyde nämlich nicht dadurch reducir werden, oder nicht mit der entstehenden Schwefelsäure unlösliche Verbindungen bilden, wie das Bleioxyd. Von

nten Oxyden sind es daher nur die des Wis-
des Cadmiums, von denen auf diese Weise
hte Säure geschieden werden könnte; doch auch
rennung der tellurichten Säure vom Wismuth-
ese Methode nicht anzurathen, weil, nach Ber-
nit dem reducirten Tellur eine nicht unbedeu-
ge von Wismuth niedergeschlagen wird.
ittelst Kaliauflösung kann die tellurichte Säure
den Oxyden getrennt werden, die in einem
sse derselben unauflöslich sind. Mit den Oxy-
zugleich viel tellurichte Säure gefällt.
dem Silberoxyde kann die tellurichte Säure auf
e Weise, wenn beide in Salpetersäure oder in
rn Säure aufgelöst sind, vermittelst Chlorwas-
e getrennt werden, welche das Silberoxyd aus
nten Auflösung vollständig als Chlorsilber fällt.
von abfiltrirten Flüssigkeit reducirt man die tel-
ure auf die oben beschriebene Weise. — Eine
Verbindung von Silber mit Tellur wird, wenn
rt werden soll, in reiner Salpetersäure aufge-
uflösung geschieht leicht bei Erwärmung. Nach
er Auflösung mufs aus der mit Wasser verdünn-
keit das Silberoxyd bald vermittelst Chlorwas-
e als Chlorsilber gefällt werden, weil sonst
m Stehen der salpetersauren Auflösung aus der-
stalle von tellurichtsaurem Silberoxyd sich ab-

nung des metallischen Tellurs von an-
allen. — Das Tellur, wenn es mit regulini-
llen verbunden ist, läfst sich von vielen der-
r gut durch Chlor trennen. Man erwärmt in
rate, wie S. 183. abgebildet ist, eine gewogene
zu untersuchenden Verbindung, während man
ber strömen läfst. Es wird so das Chlortellur
, während die Verbindungen des Chlors mit
n Metallen, die nicht flüchtig sind, zurückblei-

Methoden, die im Vorhergehenden angeführt word
sind.

**Trennung der tellurichten Säure und d Tellursäure von den Oxyden des Quecksilbe des Silbers, des Kupfers, des Wismuths, d Bleies und des Cadmiums.** — Die tellurichte Säu und die Tellursäure werden von diesen Oxyden dur Schwefelwasserstoff-Ammoniak getrennt; man setzt di im Uebermaafse zu der Auflösung, welche vorher dur Ammoniak übersättigt sein mufs, und läfst sie damit b gelinder Wärme längere Zeit digeriren. Hierdurch wi Schwefeltellur aufgelöst, während die Schwefelverbindu gen der anderen Metalle ungelöst zurückbleiben. Ob gleich das Schwefeltellur leicht im Schwefelwasserstof Ammoniak auflöslich ist, so ist es doch gut, die dari unlöslichen Schwefelmetalle längere Zeit mit einem Ueber schusse desselben bei sehr gelinder Wärme digeriren z lassen.

Ist metallisches Tellur mit den Metallen jener Oxyd verbunden, so wird die Verbindung in Königswasser au gelöst, darauf mit Ammoniak übersättigt und eben so be handelt. Aus der Auflösung im Schwefelwasserstoff-Am moniak fällt man das Schwefeltellur durch sehr verdünnt Chlorwasserstoffsäure, oder durch Essigsäure; darauf fil trirt man das Schwefeltellur, oxydirt es durch Königswas ser, und reducirt aus der Auflösung desselben das Tellu auf die Weise, wie es oben angeführt worden ist. — Au dieselbe Weise können übrigens auch noch die Oxyd des Kobalts, des Zinks, des Eisens und des Mangans vo der tellurichten Säure getrennt werden.

Auch von einigen wenigen der oben genannten Oxyd kann die tellurichte Säure in Auflösungen vermittelst schwe lichter Säure oder schweflichtsauren Alkali's getrennt wer den, wenn diese Oxyde nämlich nicht dadurch reducir werden, oder nicht mit der entstehenden Schwefelsäur unlösliche Verbindungen bilden, wie das Bleioxyd. Vo

genannten Oxyden sind es daher nur die des Wis-
ths und des Cadmiums, von denen auf diese Weise
tellurichte Säure geschieden werden könnte; doch auch
der Trennung der tellurichten Säure vom Wismuth-
rd ist diese Methode nicht anzurathen, weil, nach Ber-
lius, mit dem reducirten Tellur eine nicht unbedeu-
de Menge von Wismuth niedergeschlagen wird.

Vermittelst Kaliauflösung kann die tellurichte Säure
ht von den Oxyden getrennt werden, die in einem
berschusse derselben unauflöslich sind. Mit den Oxy-
wird zugleich viel tellurichte Säure gefällt.

Von dem Silberoxyde kann die tellurichte Säure auf
e leichte Weise, wenn beide in Salpetersäure oder in
er andern Säure aufgelöst sind, vermittelst Chlorwas-
stoffsäure getrennt werden, welche das Silberoxyd aus
verdünnten Auflösung vollständig als Chlorsilber fällt.
der davon abfiltrirten Flüssigkeit reducirt man die tel-
ichte Säure auf die oben beschriebene Weise. — Eine
allische Verbindung von Silber mit Tellur wird, wenn
analysirt werden soll, in reiner Salpetersäure aufge-
t. Die Auflösung geschieht leicht bei Erwärmung. Nach
lständiger Auflösung mufs aus der mit Wasser verdünn-
Flüssigkeit das Silberoxyd bald vermittelst Chlorwas-
stoffsäure als Chlorsilber gefällt werden, weil sonst
längerem Stehen der salpetersauren Auflösung aus der-
ben Krystalle von tellurichtsaurem Silberoxyd sich ab-
eiden.

Trennung des metallischen Tellurs von an-
rn Metallen. — Das Tellur, wenn es mit regulini-
en Metallen verbunden ist, läfst sich von vielen der-
ben sehr gut durch Chlor trennen. Man erwärmt in
em Apparate, wie S. 183. abgebildet ist, eine gewogene
nge der zu untersuchenden Verbindung, während man
hlor darüber strömen läfst. Es wird so das Chlortellur
bdestillirt, während die Verbindungen des Chlors mit
en übrigen Metallen, die nicht flüchtig sind, zurückblei-

hem. Es bildet sich hierbei weifses Tellurchlorid, wenn der Strom des Chlorgases, der über die erwärmte Tellurverbindung geleitet wurde, stark war. War derselbe hingegen nur schwach, und die Erwärmung etwas stark, so bildet sich schwarzes Tellurchlorür, das in violetten Dämpfen überdestillirt. Man leitet das Chlortellur in eine Flasche mit Wasser, zu welchem man Chlorwasserstoffsäure gesetzt hat. Das Tellurchlorid löst sich dann darin vollständig auf, während bei der Behandlung mit reinem Wasser tellurichte Säure dabei ausgeschieden wird. Das Tellurchlorür aber löst sich in dem mit Chlorwasserstoffsäure versetztem Wasser, unter Abscheidung von schwarzem metallischen Tellur, auf; in blofsem Wasser würde bei der Zersetzung desselben ein Gemenge von tellurichter Säure und metallischem Tellur sich ausscheiden.

Nach Beendigung der Operation, wenn kein Chlortellur mehr entwickelt wird, und nach Erkaltung des Ganzen, wird die in der Flüssigkeit der Flasche aufgelöste tellurichte Säure vermittelst schweflichter Säure oder schweflichtsauren Alkali's reducirt. Wenn sich in dieser Flüssigkeit vorher metallisches Tellur ausgeschieden hatte, so ist es nicht nöthig, dasselbe vor der Reduction der aufgelösten tellurichten Säure zu filtriren. Die Metalle der nicht flüchtigen Chlormetalle werden nach Methoden untersucht, die im Vorhergehenden angegeben sind. — Auf diese Weise kann das Tellur nicht nur von den meisten der genannten Metalle, sondern auch vom Golde getrennt werden, mit welchem es zusammen in der Natur vorkommt.

Trennung des Tellurs vom Antimon und vom Zinn. — Das Antimon ist ein häufiger Begleiter des Tellurs. Es kann vom Tellur in Auflösungen auf die Weise getrennt werden, dafs man letzteres durch schweflichtsaures Alkali fällt; das Antimon wird hierdurch nicht reducirt und kann aus der vom Tellur abfiltrirten Flüssigkeit gefällt werden.

terde wird, wie die schwefelsaure Baryterde, geglüht;
dem Glühen wägt man sie, und berechnet aus dem
ichte derbselen den Gehalt an Selensäure. — Man
indessen in diesem Falle überzeugt sein, daſs alles
n als Selensäure in der Flüssigkeit enthalten ist. Da
selenichtsaure Baryterde in freier Salpetersäure auf-
ch ist, so würde diese aufgelöst bleiben. Befürchtet
, daſs in der zu untersuchenden festen Verbindung
n Selensäure auch selenichte Säure enthalten sein
e, so braucht man sie nur in einem Porcellantiegel
salpetersaurem Alkali zu mengen und damit einige
hindurch zu schmelzen. Die selenichte Säure wird
rch in Selensäure verwandelt. Die geschmolzene
se wird in Wasser aufgelöst, die Auflösung mit Sal-
rsäure übersättigt, und die Selensäure durch eine Auf-
ng von salpetersaurer Baryterde als selensaure Ba-
rde gefällt.

Die selenichte Säure könnte überhaupt in einigen
bindungen als selensaure Baryterde bestimmt werden,
n man die Verbindung auf die so eben beschriebene
hode mit salpetersaurem Alkali schmilzt, und die ge-
olzene Masse auf die angeführte Art behandelt.

Trennung der selenichten Säure und der
ensäure von den Oxyden des Chroms, des
ns, des Nickels, des Kobalts, des Zinks, des
ens, des Mangans, den Erden und den Alka-
n. — Da die selenichte Säure aus sauren Auflösungen
ch Schwefelwasserstoffgas als Schwefelselen mit gel-
Farbe gefällt wird, so kann das Selen sehr leicht,
n es als selenichte Säure in einer Flüssigkeit enthal-
ist, durch Schwefelwasserstoffgas von diesen Oxyden
ennt werden. Das erhaltene Schwefelselen wird noch
vom Filtrum genommen, mit Königswasser übergos-
und damit so lange digerirt, bis das Selen vollstän-
aufgelöst worden und nur höchstens etwas Schwefel
löst geblieben ist. Besser ist es indessen, durch rau-

chende Salpetersäure eine vollständige Auflösung zu b wirken, weil der ungelöste Schwefel noch Selen enth ten könnte. Die Auflösung digerirt man alsdann so lan mit Chlorwasserstoffsäure, bis die Salpetersäure vollst dig zerstört worden ist; darauf verdünnt man die Aufl sung mit etwas Wasser, und fällt aus ihr das Selen dur schweflichtsaures Alkali. — Da indessen die genannte Substanzen durch schweflichte Säure nicht reducirt we den, so ist es oft besser, das Selen zuerst aus der sau ren Flüssigkeit durch schweflichtsaures Alkali zu fälle und in der davon abfiltrirten Flüssigkeit die andern Sub stanzen zu bestimmen.

Wenn die Metalle der genannten Oxyde im regul nischen Zustande mit Selen verbunden sind, so wird di Verbindung in Salpetersäure oder Königswasser in de Wärme aufgelöst. Die Metalle werden zwar dadurch frü her oxydirt, als das Selen, doch löst sich dies bei län gerer Digestion ebenfalls vollkommen auf. Bevor ma schweflichtsaures Alkali zu der Auflösung setzt, muſs di Salpetersäure aus der Auflösung entfernt werden.

Ist hingegen, statt der selenichten Säure, Selensäur mit Alkalien, Erden, oder jenen genannten Metalloxyde verbunden, so kann die Abscheidung des Selens wede durch schweflichte Säure, noch durch Schwefelwasse stoffgas geschehen, weil beide ohne Wirkung auf Selen säure sind. Dann muſs man entweder die Auflösung s lange mit Chlorwasserstoffsäure kochen, bis die Selen säure zu selenichter Säure reducirt worden ist, oder man fällt, was besser ist, unmittelbar die Selensäure durch ein Auflösung von salpetersaurer Baryterde als selensaure Ba ryterde, aus deren Gewicht man die Menge der Selen säure bestimmt.

Hat man hingegen eine selensaure Verbindung z analysiren, die in Wasser und in Säuren unlöslich is wie z. B. selensaure Baryterde, so muſs man in ihr dur Kochen mit Chlorwasserstoffsäure die Selensäure zu sel

nic

nichter Säure reduciren. Da die im Wasser unlöslichen selenichtsauren Salze in Säuren auflöslich sind, so ist jene Reduction vollständig erfolgt, wenn die Verbindung sich in Chlorwasserstoffsäure aufgelöst hat.

Die Reduction der Selensäure in den in Säuren unlöslichen Verbindungen zu selenichter Säure, auf diese Weise, erfolgt indessen oft äufserst langsam. Es ist daher in fast allen Fällen besser, hierbei folgende Methode anzuwenden: Man mengt eine gewogene Quantität der unlöslichen Verbindung mit der vierfachen Menge von kohlensaurem Kali oder Natron in einem Platintiegel zusammen, und schmilzt das Gemenge. Die geschmolzene Masse behandelt man mit Wasser, welches selensaures und überschüssiges kohlensaures Natron auflöst, und die Erde im kohlensauren Zustand ungelöst zurückläfst. Die Auflösung wird durch Salpetersäure sauer gemacht, und aus ihr die Selensäure als selensaure Baryterde gefällt.

Trennung der selenichten Säure und der Selensäure von den Oxyden des Quecksilbers, des Silbers, des Kupfers, des Wismuths, des Bleies und des Cadmiums. — Man trennt die selenichte Säure von diesen Oxyden vermittelst Schwefelwasserstoff-Ammoniak. War die Verbindung unlöslich, so sucht man sie durch eine Säure aufzulösen. Man übersättigt darauf die Auflösung mit Ammoniak, und versetzt sie mit Schwefelwasserstoff-Ammoniak; hierin löst sich das Schwefelselen auf, während die Schwefelverbindungen der übrigen Metalle gefällt werden. Die so bewirkte Trennung des Selens von den meisten der genannten Metalle ist der durch schweflichte Säure vorzuziehen, da mehrere Oxyde jener Metalle durch schweflichte Säure reducirt werden. — Wenn selenichte Säure und Bleioxyd in einer salpetersauren Auflösung enthalten sind, so darf die Verbindung nur durch Schwefelwasserstoff-Ammoniak getrennt werden; denn fällt man aus der salpetersauren Auflösung das Bleioxyd durch kohlensau-

res Ammoniak, so enthält, selbst bei einem grofsen Ueb- schusse des Fällungsmittels, der Niederschlag noch se- nichte Säure. Auch wenn man aus der Auflösung d- Bleioxyd durch Schwefelsäure fällt, mufs man, um d- ganze Menge des schwefelsauren Bleioxyds zu erhalte- die Auflösung bis zur Trocknifs verdampfen, und die tro- kene Masse so lange erhitzen, bis die freie Säure, s- wohl die selenichte Säure, als auch die überschüssig z- gesetzte Schwefelsäure, vollständig entfernt worden i- Bei einer solchen Analyse kann daher die Quantität d- Selens nicht bestimmt werden.

Bei diesen Trennungen vermittelst Schwefelwasse- stoff-Ammoniak verfährt man auf dieselbe Weise, wie b- der Trennung der Oxyde des Antimons und Arseniks vo- den genannten Metalloxyden; die weitere Beschreibun- derselben findet man S. 268. und S. 311. Obgleich d- Schwefelselen sich leicht im Schwefelwasserstoff-Amm- niak auflöst, so ist es doch gut, einen Ueberschu- davon zu der mit Ammoniak übersättigten Auflösung z- setzen, und die Metalle längere Zeit warm damit dige- ren zu lassen. Man filtrirt dann die ungelösten Schw- felmetalle und süfst sie mit Wasser aus, zu welche- Schwefelwasserstoff-Ammoniak hinzugesetzt worden ist- hierauf bestimmt man die Quantität der darin enthalte- nen Metalle nach Methoden, die schon früher angegebe- sind. Die Auflösung im Schwefelwasserstoff-Ammonia- macht man durch verdünnte Chlorwasserstoffsäure ode- Essigsäure schwach sauer, wodurch Schwefelselen gefäll- wird, wenn in der Auflösung selenichte Säure enthalten war. Man filtrirt darauf das Schwefelselen, und oxydirt es noch feucht durch Königswasser, worauf man aus der Auflösung auf die Weise, wie es oben angeführt worden ist, das Selen durch schweflichtsaures Alkali reducirt. — Trennt man Quecksilber auf diese Weise von Selen, s- ist es nöthig, erst nach dem vollständigen Erkalten da-

vefelquecksilber von der Auflösung des Schwefelse- abzufiltriren.

Auf dieselbe Weise können übrigens noch Mangan, n, Zink und Kobalt vom Selen getrennt werden.

War indessen in der Auflösung nicht selenichte Säure, lern Selensäure mit den oben genannten Oxyden ver- len, so kann, wenn letztere durch Schwefelwasserstoff- noniak gefällt worden sind, aus der von den ungelö- Schwefelmetallen abfiltrirten Flüssigkeit, vermittelst r verdünnten Säure, kein Schwefelselen gefällt wer- , weil die Selensäure durch Schwefelwasserstoff-Am- iak nicht in Schwefelselen verwandelt wird. Die Se- äure aber wird aus sauren Auflösungen auf die oben eführte Weise durch eine Auflösung von salpetersau- Baryterde gefällt und als selensaure Baryterde be- mt, weshalb es nicht nöthig ist, die Basen von der nsäure durch Schwefelwasserstoff-Ammoniak zu tren- . Ist eine Verbindung der Selensäure mit den ge- nten Metalloxyden, welche aus sauren Auflösungen ch Schwefelwasserstoffgas gefällt werden können, in sser auflöslich, so fällt man aus dieser Auflösung die ensäure durch eine Auflösung von salpetersaurer Ba- rde. Man kann aber auch durch Schwefelwasserstoff- die Metalloxyde als Schwefelmetalle fällen, da die ensäure durch dieses Gas nicht in Schwefelselen ver- ndelt wird; die Selensäure bleibt dann aufgelöst und d in der von den Schwefelmetallen abfiltrirten Flüs- keit bestimmt. Bei Anwendung dieser Methode darf essen nicht Chlorwasserstoffsäure zu der Auflösung etzt werden, weil dadurch etwas Selensäure in sele- hte Säure verwandelt werden könnte, die Schwefel- len erzeugt, wenn durch die Auflösung Schwefelwasser- offgas geleitet wird.

Diese Methode ist besonders bei der Analyse sol- her selensaurer Salze anzuwenden, die im Wasser un-

löslich sind, und deren Base durch Schwefelwassersto
gas in Schwefelmetall verwandelt wird, wie z. B. das s
lensaure Bleioxyd. Man schüttet die Verbindung, nac
dem sie sehr fein gepulvert worden ist, in ein Gefäfs n
Wasser, und leitet durch das Gemenge so lange ein
Strom von Schwefelwasserstoffgas, als noch etwas dav
absorbirt wird. Das Schwefelblei wird dann abfiltri
die Selensäure befindet sich in der Flüssigkeit.

Trennung des Selens von Metallen. — D
Verbindungen des Selens mit Metallen werden durch Sa
petersäure, oder durch Königswasser aufgelöst. Das M
tall wird dadurch in Oxyd, das Selen in selenichte Säu
verwandelt. Es bildet sich hierbei keine Selensäure. M
trennt aus der Auflösung die selenichte Säure von d
Metalloxyden nach oben angeführten Methoden.

Die Trennung des Selens von den Metallen ka
man noch sehr gut dadurch bewirken, dafs man Chlorg
über die Verbindung leitet, und durch Erhitzen das flüc
tige Chlorselen von den andern nicht flüchtigen Chlo
metallen abdestillirt. Die Selenmetalle lassen sich w
besser und in weit kürzerer Zeit durch Chlor zersetze
als die Antimon- und Arsenikmetalle, weshalb diese M
thode der Zersetzung bei Analysen von Selenmetallen se
anzurathen ist. Man bedient sich dazu eines eben solch
Apparats, wie S. 183. abgebildet ist. Es ist gut, wer
die Glasröhre, welche an die Glaskugel *e* angelöthet u
rechtwinklicht gebogen ist, nicht von zu geringem Durc
messer ist. — Man bringt eine gewogene Menge der S
lenverbindung in die Glaskugel *e*, und erwärmt dies
wenn der Apparat zusammengesetzt und vollständig m
Chlorgas angefüllt worden ist, durch die kleinste Flamm
die man mit einer Spirituslampe mit doppeltem Luftzu
hervorbringen kann. Das gebildete Chlorselen fängt s
gleich an sich zu verflüchtigen. Im Anfange bildet si
eine pomeranzengelbe, ölige Flüssigkeit von Selenchlor
und fliefst durch die Röhre in die Flasche *k*, welche

m dritten Theile mit Wasser angefüllt ist; hierin setzt
h Selen durch Zersetzung des Selenchlorürs ab, wel-
es sich zwar nachher gröfstentheils in der Flüssigkeit
rch das hindurchströmende Chlor wieder auflöst, doch
eibt oft ein kleiner Theil desselben als Kügelchen auf
m Boden der Flasche zurück. Nachher bildet sich nur Se-
nchlorid, das sich in der rechtwinklicht gebogenen Röhre
ndensirt, und diese verstopfen kann, wenn sie zu dünn
t. Es ist deshalb nothwendig, recht oft das gebildete
lenchlorid durch die Flamme einer kleinen Spiritus-
mpe weiter nach der Flasche zu treiben.

Die meisten Selenmetalle werden durch Chlorgas so
icht zersetzt, dafs schon nach einer Stunde, wenn der
nze Apparat sich mit Chlorgas angefüllt hat, alles Se-
n, bei einer Quantität der Verbindung von einigen Gram-
en, vollständig in Chlorselen verwandelt ist. Wenn man
urch die Flamme einer kleinen Spirituslampe das Selen-
lorid so viel wie möglich von der Kugel weggetrieben
at, und man dann kein neues Selenchlorid sich mehr
ilden sieht, ist die Operation beendet. Man läfst als-
ann die Kugel allmählig erkalten; nach dem Erkalten
chneidet man den Theil der Röhre mit einer scharfen
eile ab, in welchem noch Selenchlorid enthalten ist, und
äfst ihn in die Flasche *k* fallen, die man dann schnell
erschliefst.

Die in der Kugel zurückgebliebenen Chlormetalle wer-
en nun ferner nach Methoden analysirt, die früher schon
ngegeben worden sind. Wenn blofs Blei mit dem Se-
n verbunden war, ist es gut, die Glaskugel erst mit
em Chlorblei, und nachher für sich allein zu wägen,
odurch man das Gewicht des Chlorbleies erfährt. Bei
egenwart von Kupfer ist es indessen unnöthig, das Ge-
icht der Chlormetalle zu bestimmen. Enthielt die Ver-
indung Eisen, so findet sich ein Theil des Eisenchlorids
i den nicht flüchtigen Chlormetallen; ein anderer Theil
sselben ist mit dem Selenchlorid verflüchtigt worden.

Die Flüssigkeit der Flasche *k* wird so lange erwärm bis das freie Chlor sich verflüchtigt hat; darauf setzt ma Chlorwasserstoffsäure zu derselben, und fällt das Sele durch schweflichtsaures Alkali. So leicht es indessen is das Selen aus einer Auflösung von selenichter Säure durc schweflichte Säure vollständig zu fällen, so schwierig ge schieht dies, wenn durch eine Auflösung von Selenchlo rid in Wasser lange Zeit Chlorgas geströmt hat. Di Auflösung von selenichter Säure färbt sich durch Zusat von schweflichter Säure nach einigen Augenblicken zin noberroth; in jener Auflösung erhält man aber oft durc schweflichte Säure sogleich gar keinen Niederschlag, wor aus hervorgeht, dafs sich Selensäure gebildet hat. Er durch lange anhaltendes Kochen mit Chlorwasserstoff säure kann man es dahin bringen, dafs das Selen voll ständig durch schweflichtsaures Alkali gefällt wird. Di vom reducirten Selen abfiltrirte Flüssigkeit mufs man noc längere Zeit aufbewahren, von Neuem mit Chlorwasser stoffsäure kochen, und dann mit schweflichtsaurem Al kali versetzen, um zu sehen, ob alles Selen vollständi reducirt worden ist. Wenn in der Selenverbindung Ei sen enthalten war, bestimmt man in der vom Selen ab filtrirten Flüssigkeit die Menge des Eisens, welche be der Analyse mit dem Selenchlorid überdestillirt wor den ist.

Diese Methode der Analyse ist besonders vortheil haft anzuwenden, wenn die Selenverbindung Blei enthält Es ist dann nur nothwendig, die Verbindung bei der Be handlung mit Chlorgas nicht zu stark, sondern sehr vor sichtig zu erhitzen, weil sonst etwas Chlorblei mit dem Chlorselen verflüchtigt werden könnte.

Enthält die Selenverbindung Quecksilber, was seh häufig der Fall ist, so wird dies bei dieser Methode in Quecksilberchlorid verwandelt, das sich mit dem Selen chlorid verflüchtigt und in der Flüssigkeit der Flasche auflöst. Man trennt dasselbe vom Selen auf die obe angeführte Weise.

Man kann die Verbindungen des Selens mit vielen
etallen noch nach einer andern Methode untersuchen.
an schmilzt sie im gepulverten Zustande mit einem Ge-
enge von salpetersaurem und kohlensaurem Alkali, bis
e vollständig oxydirt worden sind. Die geschmolzene
asse wird mit Wasser behandelt, welches selensaures,
hlensaures und das unzersetzte salpetersaure Alkali auf-
st, aus welcher Auflösung man, nach Uebersättigung der-
lben vermittelst Salpetersäure, die Selensäure durch eine
uflösung von salpetersaurer Baryterde als selensaure Ba-
terde fällt. — Das oxydirte Metall bleibt bei der Be-
ndlung mit Wasser ungelöst, wenn es im kohlensau-
n Alkali unauflöslich ist, was bei den meisten der Fall
t. Nach dem Aussüſsen wird es in Chlorwasserstoff-
ure gelöst, und die Menge desselben nach Methoden
stimmt, die im Vorhergehenden angeführt worden sind.

Trennung des Selens vom Zinn, Antimon
nd Arsenik. — In Auflösungen können die Oxyde
ieser Metalle von der selenichten Säure auf die Weise
trennt werden, daſs man letztere durch schweflichte
ure reducirt, durch welche die Oxyde der andern Me-
lle nicht reducirt werden. Ist Selensäure von diesen
 trennen, so wird dieselbe durch Chlorwasserstoffsäure
 selenichte Säure verwandelt, und diese dann durch
hweflichte Säure reducirt. — Aus der vom reducirten
elen getrennten Flüssigkeit werden die Oxyde der oben
nannten Metalle nach Methoden bestimmt, die im Vor-
rgehenden angegeben sind.

Die Selensäure kann ferner noch auf die Weise von
er Arseniksäure in Auflösungen getrennt werden, daſs
an zu diesen eine Auflösung von salpetersaurer Baryt-
rde und freie Salpetersäure hinzufügt, durch welche letz-
ere die arseniksaure Baryterde, nicht aber die selensaure
Baryterde, aufgelöst wird. Letztere wird durch Filtra-
tion getrennt, ihrem Gewichte nach bestimmt, und aus
demselben das der Selensäure berechnet.

Sollten in Auflösungen Selensäure mit Oxyden des

Antimons oder des Zinns, so wie mit arsenichter Säure enthalten sein, so mufs man freilich suchen, diese in Chlorwasserstoffsäure aufzulösen, und die Selensäure aus der verdünnten sauren Auflösung (welche bei Gegenwart von Antimonoxyden vor der Verdünnung mit Weinsteinsäure versetzt wird) als selensaure Baryterde zu fällen. Man mufs eine Erwärmung vermeiden, weil durch diese ein Theil der Selensäure zu selenichter Säure reducirt werden könnte.

Die metallischen Verbindungen des Selens mit dem Arsenik können mit einem Gemenge von kohlensaurem und salpetersaurem Alkali so lange geschmolzen werden bis sie vollständig oxydirt worden sind. Die geschmolzene Masse wird in Wasser aufgelöst, die Auflösung mit Salpetersäure und mit salpetersaurer Baryterdeauflösung versetzt, und die gefällte selensaure Baryterde abgeschieden.

Enthält indessen eine Verbindung von Selen und Arsenik nicht noch eine bedeutende Menge anderer Metalle, so ist es schwer, beim Schmelzen derselben mit kohlensaurem und salpetersaurem Alkali einen Verlust zu vermeiden, selbst wenn man eine bedeutende Menge von kohlensaurem Alkali angewandt hat. Bei genauen Untersuchungen ist es daher zweckmäfsiger, die Verbindung mit Salpetersäure, oder auch mit Königswasser ganz oder gröfstentheils zu oxydiren, zu der Auflösung, wenn sie noch eine hinreichende Menge freier Salpetersäure enthält, kohlensaures Natron vorsichtig im Uebermaafse hinzuzufügen, das Ganze bis zur Trocknifs abzudampfen und zu schmelzen. Die geschmolzene Masse behandelt man wie es angeführt worden ist.

Trennung des Selens vom Tellur. — Sind beide bei einer Analyse gemeinschaftlich durch schweflichte Säure gefällt worden, so schmilzt man sie mit einem Gemenge von kohlensaurem und salpetersaurem Alkali bei nicht zu hoher Temperatur, setzt zu der Aufl

sung der geschmolzenen Masse Salpetersäure und salpetersaure Baryterde, und trennt die ungelöste selensaure Baryterde von der aufgelösten tellursauren Baryterde durch's Filtrum. In der filtrirten Auflösung wird die Tellursäure durch Chlorwasserstoffsäure in tellurichte Säure verwandelt, und diese durch schweflichte Säure reducirt.

Beim Schmelzen des Selens und Tellurs mit kohlensaurem und salpetersaurem Alkali kann indessen leicht ein Verlust entstehen. Es ist daher besser, das tellurhaltige Selen mit Salpetersäure, oder auch mit Königswasser zu behandeln, und wenn der gröfste Theil desselben oxydirt worden und eine bedeutende Menge freier Salpetersäure noch vorhanden ist, kohlensaures Natron im Uebermaafse hinzuzufügen, das Ganze abzudampfen, und die abgedampfte Masse zu schmelzen. Die geschmolzene Masse wird auf die so eben angeführte Weise behandelt.

Ist in einer Auflösung selenichte Säure von tellurichter Säure zu trennen, so wird dieselbe bis zur Trocknifs abgedampft, und die trockene Masse mit kohlensaurem und salpetersaurem Alkali auf die angeführte Weise behandelt. Eben so verfährt man mit festen Verbindungen, die selenichte Säure enthalten.

**Bestimmung der Mengen von selenichter Säure und von Selensäure, wenn beide zusammen vorkommen.** — Die Quantität der Selensäure und selenichten Säure, wenn beide zusammen in einer Auflösung enthalten sind, läfst sich leicht bestimmen. Man bestimmt zuerst die Menge der Selensäure in der durch Salpetersäure sauer gemachten Flüssigkeit als selensaure Baryterde, und findet dann die Menge der selenichten Säure durch Schwefelwasserstoffgas, oder durch schweflichte Säure.

# XLII. Schwefel.

**Bestimmung des Schwefels.** — Die quantit
tive Bestimmung des Schwefels kann mit grofser Genaui
keit geschehen; man verwandelt den Schwefel in Schw
felsäure, fällt diese durch ein Baryterdesalz, und berech
net aus dem Gewichte der erhaltenen schwefelsauren Ba
ryterde den Gehalt an Schwefel. Es wird zu dem End
die Verbindung des Schwefels gewöhnlich mit Salpeter
säure oder Königswasser digerirt; sie oxydirt sich dan
und löst sich in der Säure auf. Der Schwefel wird durc
das Uebermaafs der hinzugesetzten Säure in Schwefel
säure und nie in eine niedrigere Oxydationsstufe umge
ändert; es erfordert indessen die gänzliche Verwandlun
des Schwefels in Schwefelsäure viel Säure und eine seh
lange Digestion in der Wärme. In fast allen Fälle
oxydirt sich das mit dem Schwefel verbundene Metal
weit früher, als der Schwefel; gewöhnlich hat sich di
ganze Menge des entstandenen Oxyds schon aufgelös
während der gröfste Theil des Schwefels noch ungelö
ist, und nach längerer Digestion in der Wärme als zu
sammengebackene, gelbe Klumpen, nach kürzerer oft al
gelbes Pulver auf dem Boden des Gefäfses liegt. D
eine vollkommene Oxydirung des Schwefels zu lange Zei
erfordern würde, so verdünnt man die Auflösung mit Was
ser, wenn sich der Schwefel mit seiner eigenthümliche
gelben Farbe abgeschieden hat, und filtrirt diesen auf ei-
nem genau gewogenen Filtrum. Darauf süfst man den
Schwefel aus und trocknet ihn bei der gelindesten Wärme
so lange, bis er nichts mehr an Gewicht verliert. Aus
der vom Schwefel abfiltrirten Flüssigkeit fällt man die
gebildete Schwefelsäure durch eine Auflösung von Chlor
baryum, und berechnet aus dem Gewichte der schwefel
sauren Baryterde die darin enthaltene Menge Schwefel

ie Summe beider gefundenen Schwefelmengen giebt den
ehalt an Schwefel in der untersuchten Substanz.

Wenn man eine schwefelhaltige Substanz durch rau-
ende Salpetersäure oxydirt, ist die Einwirkung weit hef-
ger, als wenn statt derselben eine schwächere Säure oder
önigswasser angewandt wird. Pulvert man die Schwe-
elverbindung, und behandelt sie dann mit einem hinläng-
ichen Ueberschufs von rauchender Salpetersäure, so schei-
et sich gewöhnlich kein Schwefel aus, sondern die ganze
enge desselben wird in Schwefelsäure verwandelt. Man
edient sich indessen der rauchenden Salpetersäure nicht
mmer, da die Anwendung derselben viel Vorsicht erfor-
ert. Um zu verhüten, dafs bei der Behandlung mit rau-
hender Salpetersäure etwas der Verbindung durch Weg-
chleudern verloren geht, bringt man dieselbe am besten
n einen geräumigen Kolben, und giefst dann die rauchende
äure in kleinen Portionen durch einen Trichter hinein;
an darf nicht eher eine neue Menge der Säure hinzu-
iefsen, als bis die jedesmal entstehende heftige Einwir-
ung nachgelassen hat. Darauf erwärmt man, setzt viel
Wasser zu der oxydirten Masse, und fällt, wenn aller
Schwefel sich aufgelöst hat, die entstandene Schwefel-
äure durch eine Auflösung von Chlorbaryum.

Sicherer noch verfährt man bei der Oxydation der
u untersuchenden Schwefelverbindung auf die Weise,
afs man dieselbe im gepulverten Zustande in einer klei-
en Glasröhre, die einen etwas breiten Durchmesser hat
nd an einem Ende zugeschmolzen ist, abwägt, und sie
odann in eine Flasche bringt, welche die gehörige Menge
on rauchender Salpetersäure enthält, und diese dann
chnell mit einem gut passenden Glasstöpsel verschliefst.
s ist hierbei nöthig, dafs die Flasche von ziemlich gro-
em Inhalt sei, weil sonst leicht der Stöpsel bei der star-
en Einwirkung der Säure auf die Schwefelverbindung
geworfen werden, oder überhaupt die Flasche entzwei

gehen kann. Nach der Einwirkung wird die Flasche er
wärmt, nachdem der Stöpsel abgenommen worden ist.

Die schwefelsaure Baryterde, die bei diesen Opera
tionen erhalten wird, läfst sich weit schwerer aussüfsen
als es sonst der Fall ist, weil durch die Gegenwart de
Salpetersäure und durch den Ueberschufs des Baryterde
salzes zugleich etwas salpetersaure Baryterde niederge
schlagen worden ist, die nur durch langes Aussüfsen mi
heifsem Wasser von der schwefelsauren Baryterde ge
trennt werden kann. Bei dem Aussüfsen dieser schwe
felsauren Baryterde ereignet es sich sehr oft, dafs, nach
dem die saure Flüssigkeit klar abfiltrirt worden ist, da
Aussüfsungswasser milchicht durch's Filtrum läuft. Ma
mufs deshalb das Filtrum für diese schwefelsaure Baryt
erde von nicht zu feinem, sondern von mehr dichteren
Papier wählen; das Milchichtwerden aber vermeidet man i
den meisten Fällen auf folgende Weise: Man giefst, nach
dem die schwefelsaure Baryterde sich vollständig in de
sauren Flüssigkeit gesenkt hat, diese erst durch's Filtrum
doch so, dafs ein kleiner Theil derselben, ungefähr ein
Schicht von einer oder zwei Linien, mit der schwefelsau
ren Baryterde im Becherglase zurückbleibt. Auf dies
giefst man darauf eine bedeutende Menge von heifsem
Wasser, rührt Alles gut um, und läfst das Wasser mi
der schwefelsauren Baryterde an einem warmen Ort
längere Zeit mit einander digeriren. Das Wasser giefs
man durch's Filtrum und läfst eine kleine Menge be
der schwefelsauren Baryterde, welche wiederum mit ei-
ner neuen Menge von heifsem Wasser auf die erwähnte
Weise behandelt wird. Man wiederholt dies noch ein
oder einige Male, und bringt dann die milchichte Men-
gung von schwefelsaurer Baryterde mit Wasser aufs Fil
trum. Immer mufs man indessen die Vorsicht anwen
den, nach dem Abfiltriren der klaren Flüssigkeit das Aus
süfsungswasser in ein anderes Glas laufen zu lassen, um
wenn dasselbe trübe abläuft, nicht eine grofse Meng

von Flüssigkeit noch einmal zu filtriren. Besonders wird das trübe Aussüſsungswasser nur durch sehr oft erneuertes Filtriren erst klar. Kleine Mengen von suspendirter schwefelsaurer Baryterde setzen sich in dem Aussüſsungswasser erst nach einiger Zeit ab.

Der fernere Gang der Analyse bei gewöhnlichen Untersuchungen von Schwefelverbindungen ist ganz einfach; man hat nur noch in der abfiltrirten Flüssigkeit die andern in Salpetersäure oder Königswasser aufgelösten Oxyde zu bestimmen. Da aber die zum Fällen der Schwefelsäure überschüssig angewandte Baryterde Irrungen hervorbringen kann, so ist es am besten, zuerst diese aus der Flüssigkeit zu entfernen. Man setzt daher Schwefelsäure zu der Auflösung, doch vermeidet man einen groſsen Ueberschuſs dieser Säure; darauf filtrirt man die erhaltene schwefelsaure Baryterde ab, und wirft sie nach dem Aussüſsen fort. Das Aussüſsen dieser schwefelsauren Baryterde geschieht leicht, da sie wegen des Ueberschusses von Schwefelsäure nicht mit salpetersaurer Baryterde gemengt sein kann. Wenn dies geschehen ist, fällt man die in der Auflösung enthaltenen Oxyde.

Trennung des Schwefels vom Kupfer, Cadmium, Nickel, Kobalt, Zink, Eisen und Mangan. — Nach der beschriebenen Methode können die meisten der verschiedenen Verbindungen des Schwefels mit Metallen untersucht werden. Die Verbindungen des Schwefels mit den genannten Metallen werden alle auf die eben beschriebene Weise behandelt, doch dürfen manche derselben, namentlich die Verbindungen des Schwefels mit Mangan, und auch einige Verbindungen des Schwefels mit Eisen, nur mit einer etwas starken und wo möglich heiſsen Salpetersäure, oder mit starkem und heiſsem Königswasser übergossen werden; bei Anwendung einer sehr schwachen Säure könnte in der Kälte leicht eine schwache Entwickelung von Schwefelwasserstoffgas statt finden, wodurch ein Verlust an Schwefel entstehen würde. Auch

ist es besser, die genannten Verbindungen gepulvert un
nicht in ganzen Stücken anzuwenden, weil diese sic
zuerst nur auf der Oberfläche oxydiren und dann mi
einer Kruste von Schwefel überziehen, wodurch oft ei
Theil der Verbindung gegen die Einwirkung der Säur
geschützt wird.

Der Schwefel, der sich bei diesen Analysen absche
det, ist im Anfange gewöhnlich von grauer Farbe. Ma
darf ihn nie früher abfiltriren, als bis durch fortgesetzt
Digestion die Farbe desselben rein gelb geworden is
Wenn man das Gewicht des Schwefels nach vollständi
gem Trocknen auf dem gewogenen Filtrum bestimmt ha
mufs man ihn verbrennen, um zu sehen, ob er auch gan
rein gewesen ist. Man nimmt zu dem Ende so viel au
dem Filtrum, als sich davon trennen läfst, und erhitzt de
Schwefel in einem kleinen tarirten Porcellantiegel stark
wodurch er sich verflüchtigt und verbrennt. Bleibt ei
feuerbeständiger Rückstand, so bestimmt man das Gewich
desselben; er besteht gewöhnlich aus dem Oxyde des Me
talls, mit welchem der Schwefel verbunden war, oft in
dessen auch, wenn man die in der Natur vorkommende
Schwefelverbindungen untersucht, aus Quarz oder aus an
derer Bergart. Das Oxyd war natürlich als Schwefel
metall in dem ausgeschiedenen Schwefel enthalten, da
Schwefelmetall ist aber durch Glühen beim Zutritt de
Luft in basisch schwefelsaures Oxyd verwandelt, welche
bei einer sehr starken Hitze, da die Quantität desselbe
gewöhnlich nur geringe ist, fast immer die Schwefelsäur
ganz verloren hat. Man berechnet aus dem Gewicht
des zurückgebliebenen Oxyds die darin enthaltene Meng
des Metalls, und zieht diese von der gefundenen Schwe-
felmenge ab, wodurch erst der wahre Gehalt an Schwe-
fel in der Verbindung gefunden wird. Das Oxyd lös
man darauf in Chlorwasserstoffsäure auf, wobei die ge-
ringe Menge der Bergart, oder auch Kieselsäure zurück-
bleibt, die man dann abfiltrirt und dem Gewichte nach

bestimmt. Letztere pflegt sowohl in den in der Natur gefundenen, als auch manchmal in den künstlichen Schwefelverbindungen enthalten zu sein. Die Auflösung der kleinen Menge des Oxyds wird mit einer Auflösung von einem Baryterdesalz versetzt, um zu sehen, ob vielleicht noch Schwefelsäure in dem geglühten Rückstande enthalten gewesen ist. Hat sich wirklich dadurch schwefelsaure Baryterde gebildet, so bestimmt man die darin befindliche Menge Schwefelsäure, und zieht diese von der gefundenen Menge des Oxyds ab; dann bestimmt man in dieser kleinen Menge Schwefelsäure den Gehalt an Schwefel, und legt diesen zu der früher erhaltenen Schwefelmenge hinzu. — Ich wiederhole indessen, dafs man in den geglühten Oxyden gewöhnlich selten Schwefelsäure finden wird, wenn die Mengen derselben sehr gering sind, und wenn man eine starke Glühhitze angewandt hat. Ist die Menge des zurückgebliebenen Oxyds gröfser, und übersteigt sie die Menge von einem bis zwei Centigrammen, bei einigen Grammen der angewandten Schwefelverbindung, so war der abgeschiedene und gewogene Schwefel gewifs nicht von rein gelber Farbe.

Wenn bei der Oxydation eines Schwefelmetalles durch Salpetersäure oder Königswasser der Schwefel sich als zusammenhängende Massen von gelber Farbe abgeschieden hat, und es möglich ist, die saure Auflösung durch Abgiefsen von demselben zu trennen, so ist es sehr vortheilhaft, das Filtriren durch ein gewogenes Filtrum ganz zu vermeiden, da das Wägen eines Filtrums, und einer Substanz mit demselben, immer mit Unannehmlichkeiten verknüpft ist. Man wäscht den Schwefel mit vielem warmen Wasser ab, trocknet ihn im Becherglase selbst, aber bei einer Hitze, bei welcher er nicht schmelzen kann, wägt ihn in einem kleinen Porcellannäpfchen, bis er nicht mehr an Gewicht verliert, und verbrennt ihn in demselben.

Statt der ausführlich beschriebenen Methode können

nicht nur die genannten, sondern fast alle Schwefelmetalle auf folgende Weise analysirt werden. Man mengt eine gewogene Menge der fein gepulverten Schwefelverbindung mit dem Dreifachen von gepulvertem salpetersauren Kali oder Natron, zu welchem man fast eben so viel kohlensaures Natron gesetzt hat. Das Schmelzen geschieht am besten in einem Porcellantiegel über der Spirituslampe mit doppeltem Luftzuge. Die geschmolzene Masse wird mit Wasser behandelt. Durch die Oxydation, vermittelst des salpetersauren Alkali's, ist aller Schwefel in Schwefelsäure verwandelt worden. Das Wasser löst schwefelsaures, unzersetztes salpetersaures, salpetrichtsaures und kohlensaures Alkali auf, während die Metalle im oxydirten Zustand ungelöst zurückbleiben. Nach dem Aussüfsen werden diese in Chlorwasserstoffsäure aufgelöst, und nach Methoden getrennt und bestimmt, die im Vorhergehenden angeführt sind. Die Auflösung wird mit Chlorwasserstoffsäure übersättigt, und durch Zusatz von Chlorbaryum die Schwefelsäure gefällt.

Auf diese Weise können nur die Schwefelmetalle nicht gut behandelt werden, die einen grofsen Ueberschufs von Schwefel enthalten, und einen Theil desselben durch blofses Erhitzen verlieren. Bei diesen ist die Einwirkung beim Schmelzen zu stark, so dafs ein Verlust dadurch entstehen kann. Auch wenn dieselben Bergart enthalten, kann diese nicht gut bestimmt werden.

Andere Schwefelverbindungen erfordern bei der Analyse eine etwas andere Behandlungsart.

Trennung des Schwefels vom Blei. — Die Verbindung des Bleies mit Schwefel wird, im gepulverten Zustande, durch rauchende Salpetersäure in schwefelsaures Bleioxyd verwandelt und auf die Weise behandelt, wie es S. 143. gezeigt worden ist. Will man indessen genau die Menge des Schwefels in einer Verbindung des Schwefels mit Blei erfahren, so ist es am besten, die Verbindung mit Chlorgas auf die Weise zu behandeln, wie

es

es in diesem Abschnitte weiter unten wird angegeben werden. Besonders auch ist es gut, diese Methode anzuwenden, wenn das Schwefelblei mit andern Schwefelmetallen verbunden ist. In diesem Falle wird oft die Analyse, wenn sie auf gewöhnliche Weise angestellt wird, etwas schwierig.

Behandelt man nämlich eine solche Schwefelverbindung mit Königswasser, so kann der sich ausscheidende Schwefel nicht nur schwefelsaures Bleioxyd, sondern auch Chlorblei enthalten. Man mufs daher statt Königswasser nur Salpetersäure anwenden. Hat sich der Schwefel der Schwefelverbindung durch Behandlung mit dieser Säure nicht vollkommen oxydirt, was nur der Fall ist, wenn man rauchende Salpetersäure angewandt hat, so enthält der ausgeschiedene Schwefel schwefelsaures Bleioxyd. Man mufs beide auf einem gewogenen Filtrum filtriren, wenn es nicht möglich ist, die saure Flüssigkeit und das Waschwasser durch Abgiefsen vom Bodensatze zu trennen, wie es oben angeführt worden ist. Nach dem Trocknen und Wägen wird dieser Bodensatz geglüht, um den Schwefel zu verbrennen, dessen Gewicht man durch den Gewichtsverlust findet. Das schwefelsaure Bleioxyd bleibt zurück und wird seinem Gewichte nach bestimmt. Aus demselben berechnet man sowohl die Menge des darin enthaltenen Bleioxyds, als auch die der Schwefelsäure, oder vielmehr die des Bleies und des Schwefels. — In der vom Schwefel und schwefelsauren Bleioxyd abfiltrirten Flüssigkeit ist entweder keine Schwefelsäure enthalten, oder nur sehr geringe Spuren davon, weil die durch Oxydation des Schwefels entstandene Schwefelsäure mit dem Bleioxyd schwefelsaures Bleioxyd gebildet hat, von dem nur eine höchst geringe Menge aufgelöst werden kann. Man setzt deshalb zu dieser Flüssigkeit nur eine höchst geringe Menge einer Auflösung von salpetersaurer Baryterde, oder selbst auch von Chlorbaryum, vermeidet aber von letzterem einen Ueberschufs,

talle als Schwefelmetalle zu f
Methoden zu untersuchen, di
führlich angegeben sind.

Man kann in den meist
ser Schwefelverbindungen auf
man sie mit salpetersaurem u
die oben angeführte Art beha

Trennung des Schwe
Die Verbindung des Schwefel
durch reine Salpetersäure, nicl
setzt. Der abgeschiedene Sch
ser, das mit einigen Tropfen S
worden ist, so lange ausgesüß
muthoxyd ausgewaschen worde
Auflösung wird erst durch ko
Wismuthoxyd gefällt; die hie
macht man durch Chlorwasser
und schlägt durch eine Auflösu
Schwefelsäure nieder.

Trennung des Schwef
Verbindungen des Schwefels m

chen werden muſs, weil das entstandene schwefelsaure Silberoxyd im Wasser schwerlöslich ist. Um die Auflöslichkeit desselben zu befördern, kann man zu dem Aussüſsungswasser einige Tropfen Salpetersäure hinzufügen.

Während dieser Untersuchung ist es nothwendig, mit Sorgsamkeit zu verhüten, daſs in die salpetersaure Auflösung des Schwefelsilbers, oder der Substanz, die dasselbe enthält, nicht eine geringe Spur von Chlorwasserstoffsäure durch entwickelte saure Dämpfe im Laboratorium komme, weil dadurch der ausgeschiedene Schwefel Chlorsilber enthalten könnte.

Trennung des Schwefels vom Quecksilber. — Die Verbindungen des Schwefels mit Quecksilber können nur mit Königswasser behandelt werden, da bloſse Salpetersäure sie nicht angreift. Sehr oft oxydirt sich hierbei die ganze Menge des Schwefels. Man fällt nun zuerst durch Chlorbaryum die Schwefelsäure, und bestimmt dann erst die Menge des Quecksilbers, was in diesem Falle, wegen der Anwesenheit der Salpetersäure, mit Schwierigkeiten verknüpft ist. Am besten thut man dann, das Quecksilber durch einen Strom von Schwefelwasserstoffgas zu fällen; eine Methode, die schon S. 180. angeführt worden ist.

Trennung des Schwefels vom Golde und Platin. — Aus den Verbindungen des Schwefels mit Gold und Platin wird durch Glühen der Schwefel verjagt; es bleiben dann die Metalle rein zurück, deren Menge bestimmt wird. Die Quantität des Schwefels findet man nun durch den Verlust.

Trennung des Schwefels vom Zinn. — Die Verbindungen des Schwefels mit dem Zinn oxydirt man durch Königswasser; besser ist es indessen, dieselben durch Chlorgas auf die Weise zu zerlegen, wie es weiter unten wird angeführt werden.

Trennung des Schwefels vom Titan. — Die

Verbindung des Schwefels mit Titan verwandelt man durch starkes Glühen beim Zutritt der Luft in Titansäure, und berechnet aus dem Gewichte der erhaltenen Säure die Zusammensetzung der Schwefelverbindung, wenn nämlich diese durchaus rein war. Will man hingegen unmittelbar die Menge des Schwefels in dieser Verbindung finden, so ist es am besten, sie mit rauchender Salpetersäure zu oxydiren, so daſs aller Schwefel in Schwefelsäure verwandelt wird; man setzt dann Wasser hinzu und schlägt durch Ammoniak die Titansäure nieder. Die hiervon abfiltrirte Flüssigkeit macht man durch Chlorwasserstoffsäure sauer und fällt durch Chlorbaryum die Schwefelsäure. — Man kann auch die Verbindung durch Chlorgas auf die Weise zerlegen, wie es weiter unten wird angeführt werden.

Trennung des Schwefels vom Antimon und Arsenik. — Die Verbindungen des Schwefels mit diesen, so wie noch mit andern Metallen, untersucht man nach Methoden, die schon früher in den Abschnitten angeführt worden sind, wo von diesen Metallen die Rede gewesen ist.

Trennung des Schwefels vom Tellur. — Wenn die Verbindung durch Königswasser zersetzt wird, so muſs der rückständige Schwefel lange mit demselben behandelt werden, damit er kein Tellur enthalte. Die Schwefelsäure scheidet man auf gewöhnliche Weise; die tellurichte Säure wird, nach Abscheidung der überschüssig hinzugefügten Baryterde, durch schweflichtsaures Alkali reducirt.

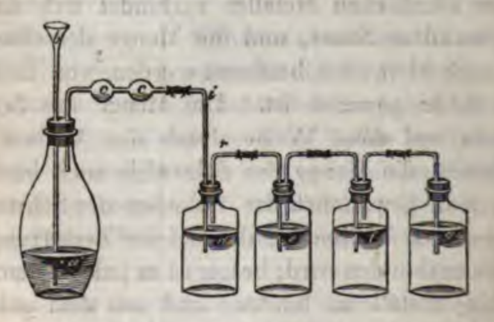
Trennung des Schwefels vom Selen. — Auch diese geschieht auf ähnliche Weise, wie die des Schwefels vom Tellur. Sollte die Verbindung durch Schmelzen mit salpetersaurem Alkali zu Selensäure und zu Schwefelsäure oxydirt worden sein, so werden diese nach einer Methode getrennt, welche weiter unten wird angeführt werden.

Trennung des Schwefels von den Metallen der Alkalien und Erden. — Die Verbindungen des Schwefels mit den Metallen der Alkalien und der alkalischen Erden sind deshalb schwer zu untersuchen, weil aus ihnen, selbst bei Behandlung mit solchen Säuren, die am besten oxydiren, Schwefelwasserstoffgas entwickelt wird. Es glückt nicht immer, sie durch rauchende Salpetersäure so zu oxydiren, dafs dabei kein Verlust statt findet, da selbst diese Säure oft Spuren von Schwefelwasserstoffgas aus ihnen entwickelt. Am besten und ohne Verlust geschieht die Oxydation auf die Weise, dafs man die alkalische Schwefelverbindung in einem Gläschen abwägt, und dasselbe mit der rauchenden Salpetersäure in einer grofsen Flasche in Berührung bringt, die darauf möglichst schnell mit einem gut passenden Glasstöpsel verschlossen wird, wie dies schon oben, S. 347., angegeben ist.

Die Analyse dieser Verbindungen, wenn dieselben in Auflösungen enthalten sind, geschieht auf die Weise, dafs man sie durch eine Säure zersetzt; das entstehende Oxyd des alkalischen Metalles verbindet sich dann mit der angewandten Säure, und die Menge desselben kann darauf nach Methoden bestimmt werden, von denen früher die Rede gewesen ist. Die Menge des Schwefels findet man auf diese Weise durch den Verlust. Will man indessen die Menge des Schwefels auch bestimmen, so pflegt man gewöhnlich das Volumen des Schwefelwasserstoffgases zu bestimmen, das bei der Zersetzung durch eine Säure entbunden wird; besser ist es jedoch, den Schwefel an ein Metall zu binden, und aus dem gebildeten Schwefelmetall den Gehalt an Schwefel zu berechnen.

Man wendet in einigen besonderen Fällen folgende Methode hierzu an: Man thut die Auflösung des gewonnenen Schwefelmetalles, oder auch die trockene Verbindung des Schwefels mit dem Metall eines Alkali's oder einer alkalischen Erde, wenn man dieselbe nicht durch

rauchende Salpetersäure zersetzen will, in eine Flasche a, welche, wie alle übrigen Flaschen des Apparats, von geringer Gröſse sein muſs. Diese verschlieſst man luftdicht mit einem Korke, durch welchen, wie bei einer gewöhnlichen Gasentbindungsflasche, der Hals eines Trichters beinahe bis auf den Boden der Flasche geht; auſserdem wird noch eine Gasentbindungsröhre dadurch geleitet. Diese Gasentbindungsröhre wird durch eine Cautschuckröhre mit einer andern Glasröhre *i* verbunden; die Glasröhre *i* geht durch den Kork, womit die Flasche *d* luftdicht verschlossen ist, und steht einen Zoll tief unter der Flüssigkeit in derselben. Durch denselben Kork geht noch eine andere Röhre *r*. Die Flasche *d* ist bis $\frac{2}{3}$ ihres Volumens mit einer metallischen Auflösung gefüllt. Die Röhre *r* steht ungefähr einen halben Zoll über der Oberfläche der Flüssigkeit und ist auſserhalb der Flasche rechtwinklicht gebogen. Auf dieselbe Weise werden vier Flaschen, *d*, *e*, *f* und *g*, mit einander verbunden, doch geschieht dies so, daſs die letzte Flasche *g* nur lose und nicht luftdicht mit einem Korke bedeckt ist. Zu der me-



tallischen Auflösung, womit die Flaschen bis zu zwei Drittel ihres Volumens gefüllt werden, kann man eine Auflösung von essigsaurem Bleioxyde wählen; aus dem Gewichte des erhaltenen und getrockneten Schwefelbleis berechnet man dann die Menge des zersetzten Schwefelwasserstoffgases. Besser ist es indessen, die Flaschen m

einer Auflösung von Kupferchlorid zu füllen. In die ersten drei Flaschen, *d*, *e* und *f*, gieſst man eine neutrale Auflösung desselben; in die vierte Flasche *g* thut man aber eine Auflösung von Kupferchlorid, die durch Ammoniak alkalisch gemacht worden ist, wodurch das Schwefelwasserstoffgas weit besser und schneller absorbirt wird, als durch eine bloſse Kupferchloridauflösung.

Hat man keine Auflösung des Schwefelmetalles, sondern dasselbe im festen Zustande angewandt, so füllt man die Entbindungsflasche *a* so weit mit ausgekochtem Wasser, daſs der Hals des Trichters *b* tief unter die Oberfläche desselben zu stehen kommt; darauf gieſst man vorsichtig die Säure, welche die Zersetzung des Schwefelmetalles bewirken soll, in kleinen Portionen durch den Trichter *b*. Gewöhnlich wählt man hierzu verdünnte Schwefelsäure oder Chlorwasserstoffsäure. Es entwickelt sich nun Schwefelwasserstoffgas; dies wird durch die Auflösung in den Flaschen absorbirt, wodurch sich Schwefelkupfer absondert. Man muſs darauf sehen, daſs das Gas sich nur sehr langsam entwickelt, weil bei dem raschen Strömen leicht etwas davon unabsorbirt entweichen kann. Eine langsame Entwickelung des Gases wird durch vorsichtiges Hinzugieſsen der Säure bewirkt; nothwendig ist es, daſs die Glasröhren, die in die metallischen Auflösungen hineingehen, nicht sehr tief unter der Oberfläche der Flüssigkeit endigen.

Wenn die Entwickelung des Schwefelwasserstoffgases ganz aufgehört hat, ist noch der leere Raum der Entbindungsflasche *a* mit diesem Gase gefüllt; auch hat die saure Auflösung in derselben noch Schwefelwasserstoff aufgelöst. Damit so wenig wie möglich vom Gase in der Flüssigkeit aufgelöst bleibt, muſs man zu dem zu untersuchenden Schwefelmetall vor der Zersetzung nur wenig Wasser gieſsen. Um aber alles Schwefelwasserstoffgas vollständig aus der Entbindungsflasche auszutreiben, muſs man, nachdem die Gasentwickelung aufgehört hat,

und die Auflösung in der Flasche durch hinzugesetzte Säure sehr sauer geworden ist, diese Flüssigkeit längere Zeit vorsichtig erhitzen, und darauf durch den Trichter b vorsichtig nach und nach eine concentrirte Auflösung von kohlensaurem Ammoniak gieſsen. Hierdurch wird Kohlensäuregas entwickelt, welches alles Schwefelwasserstoffgas in die andern Flaschen treibt, worin es absorbirt wird.

Wenn dies geschehen ist, nimmt man den Apparat aus einander, und filtrirt das erhaltene Schwefelkupfer so schnell wie möglich. Man hat nicht nöthig es auszusüſsen, sondern man oxydirt es, und fällt die gebildete Schwefelsäure durch ein Baryterdesalz. Aus dem Gewichte der erhaltenen schwefelsauren Baryterde bestimmt man die Menge des Schwefels, die in der zu untersuchenden Substanz vorhanden war. Damit aller Schwefel des Schwefelkupfers sich vollständig oxydirt, behandelt man dieses am besten mit rauchender Salpetersäure. Will man den Gebrauch derselben vermeiden und gewöhnliche Salpetersäure oder Königswasser anwenden, so muſs man das Schwefelkupfer ohne Filtrum oxydiren, um den sich ausscheidenden Schwefel bestimmen zu können; dies läſst sich indessen nur schwer ausführen.

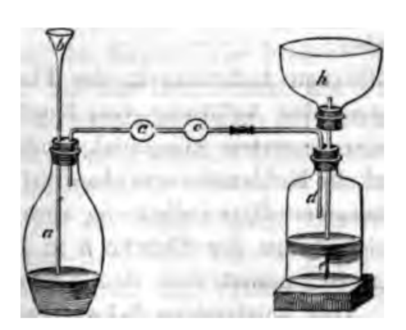
Statt der Kupferchloridauflösung darf man nicht eine Auflösung von schwefelsaurem Kupferoxyd, welches wohlfeiler ist, anwenden. In diesem Falle müſste man das erhaltene Schwefelkupfer gut aussüſsen; aber während des Aussüſsens kann sich etwas davon oxydiren, was besonders leicht der Fall ist, wenn die Auflösung vorher ammoniakalisch gemacht worden ist.

Hat man eine Auflösung von essigsaurem Bleioxyd angewandt, so darf diese nicht ammoniakalisch gemacht worden sein, wenn man das erhaltene Schwefelblei wägen will, um aus dem Gewichte desselben die Menge des Schwefels zu bestimmen.

Diese Methode, den Schwefel in einer Substanz durch

Verwandlung in Schwefelwasserstoffgas zu bestimmen, ist besonders sehr gut anzuwenden, wenn aufser dem Schwefelwasserstoffgas zugleich noch andere Gasarten entwickelt werden, die von der metallischen Auflösung, wenigstens von der in den drei ersten Flaschen, *d*, *e* und *f*, nicht absorbirt werden, wie z. B. Wasserstoffgas oder Kohlensäuregas.

Wenn man gewifs weifs, dafs sich bei der Zersetzung nur Schwefelwasserstoffgas entwickelt, so kann man sich eines Apparats bedienen, der weniger zusammengesetzt ist. Die Flasche *a*, in welcher die Entbindung des Gases geschieht, ist so eingerichtet, wie beim vorigen Apparate. Durch den Kork, womit die Flasche luftdicht verschlossen ist, geht ebenfalls ein Trichter *b* mit sehr langem Halse beinahe bis auf den Boden des Gefäfses; auch führt dadurch eine Gasentbindungsröhre, die durch ein Cautschuckrohr mit einer andern Röhre *d* verbunden ist. Diese ist auch wieder rechtwinklicht gebogen, und geht durch einen Kork in die luftdicht verschlossene Flasche *e*, welche mit einer metallischen Auflösung halb angefüllt ist; es geht aber die Röhre *d* nicht




in die Flüssigkeit hinein, sondern endigt ungefähr einen Zoll über der Oberfläche derselben. Aufserdem geht nun noch eine gerade Glasröhre durch den Kork der Flasche *e*, die beinahe vom Boden derselben anfängt und ziemlich weit über den Kork hervorragt. Oberhalb des Korkes

ist diese Röhre mit einer Flasche *h* verbunden, deren Boden abgesprengt worden ist. Man kann hierzu ein sogenanntes grofses Medicinglas mit abgesprengtem Boden anwenden. Die Verbindung wird so bewirkt, dafs man die Oeffnung der Flasche *h* mit einem Kork schliefst und durch diesen die gerade Glasröhre luftdicht hineinführt, so dafs sie einige Linien aus dem Korke heraussteht.

Wenn der Apparat zusammengestellt ist, giefst man vorsichtig durch den Trichter *b* verdünnte Schwefelsäure oder Chlorwasserstoffsäure in die Entbindungsflasche, und entwickelt dadurch Schwefelwasserstoffgas; dies geht in die Flasche *e*, und bewirkt, dafs die metallische Auflösung in die Flasche *h* hinaufsteigt. Durch den Druck, den die Flüssigkeit in der Flasche *h* ausübt, wird das Schwefelwasserstoffgas in der Flasche *e* leicht absorbirt. Sobald kein Gas mehr entwickelt wird, erhitzt man nach und nach die saure Flüssigkeit in der Entbindungsflasche *a*, und giefst nach dem Erkalten durch den Trichter *b* vorsichtig nach und nach etwas einer Auflösung von kohlensaurem Ammoniak, damit sich Kohlensäuregas entwickelt, welches alles Schwefelwasserstoffgas aus der Entbindungsflasche forttreibt.

Zur metallischen Auflösung in der Flasche *e* wählt man am liebsten eine Auflösung von Kupferchlorid mit überschüssig hinzugesetztem Ammoniak, wodurch auch das nachher entwickelte Kohlensäuregas absorbirt wird. Wenn alles Schwefelwasserstoffgas vollständig absorbirt worden, und die Flüssigkeit aus der Flasche *h* in die Flasche *e* zurückgeflossen ist, nimmt man den Apparat vorsichtig aus einander. Das entstandene Schwefelmetall sammelt man dann, und behandelt es auf die oben angeführte Weise.

Bei diesen Operationen, wobei ein Schwefelmetall zersetzt worden ist, mufs nun auch die Menge des Oxyds bestimmt werden, das in der Entbindungsflasche *a* durch

e hinzugesetzte Säure aufgelöst worden ist. Es kann
h indessen bei dieser Zersetzung in der Entbindungs-
sche reiner Schwefel abgeschieden haben; dies geschieht
mer, wenn die Schwefelungsstufe des untersuchten Schwe-
metalles höher ist, als die Oxydationsstufe, in welche
s Metall verwandelt wird. In diesem Falle mufs man
rauf sehen, dafs die Flüssigkeit in der Flasche *a* stets
uer bleibt, selbst nach dem Zusatze von kohlensaurem
nmoniak. Der ausgeschiedene Schwefel wird auf ei-
m gewogenen Filtrum abfiltrirt, getrocknet und gewo-
n. Dann erst wird die Menge des Oxyds bestimmt.
ewöhnlich geschieht dies auf die Weise, dafs man die
uflösung bis zur Trocknifs abdampft und die trockene
asse glüht; nach Verjagung des ammoniakalischen Sal-
s besteht dann der Rückstand aus dem Oxyde, verbun-
n mit der angewandten Säure, oder aus dem Metalle
sselben, verbunden mit Chlor, wenn nämlich Chlorwas-
rstoffsäure angewandt worden ist.

Hat man indessen eine gröfsere Menge von dem zu
ntersuchenden Schwefelmetalle, so thut man wohl daran,
ne neue gewogene Menge desselben durch eine Säure
i zersetzen, blofs um die Menge des entstandenen Oxyds
i bestimmen. In diesem Falle braucht man in der an-
ern Analyse bei der Bestimmung des Schwefelwasser-
offgases die Kohlensäure nicht aus kohlensaurem Am-
oniak zu entwickeln, sondern kann hierzu auch kohlen-
ures Kali anwenden.

Wenn das zu untersuchende Schwefelmetall sich
hwierig wägen läfst, wird eine ungewogene Menge da-
on zersetzt. Durch das Verhältnifs des gefundenen
)xyds und des Schwefels findet man dann die Zusam-
ensetzung.

Die gewöhnlichste und beste Methode indessen, die
Menge des Schwefels in einem alkalischen auflöslichen
Schwefelmetall zu bestimmen, ist folgende: Man versetzt
die Auflösung in einer Flasche, die mit einem Glasstöp-

sel verschlossen werden kann, mit einem Uebermaafs einer Auflösung von Kupferchlorid, oder auch von einer Bleioxydauflösung. Nachdem das Schwefelkupfer oder das Schwefelblei sich vollkommen abgesetzt hat, filtrirt man dasselbe, und bestimmt aus demselben auf die Weise, wie es oben angeführt wurde, die Menge des Schwefels. Wenn man aus der vom Schwefelmetall abfiltrirten Flüssigkeit das Uebermaafs des Kupferchlorids oder der Bleioxydauflösung durch einen Strom von Schwefelwasserstoffgas als Schwefelmetall gefällt hat, kann man in der davon getrennten Flüssigkeit noch das alkalische Metall bestimmen, das darin als Chlorid oder als Oxyd enthalten ist.

Trennung des Schwefels von mehreren andern Metallen in zusammengesetzten Schwefelverbindungen. — Die Verbindungen des Schwefels mit den meisten Metallen können noch auf die Weise analysirt werden, dafs man eine gewogene Menge der zu untersuchenden Verbindung in einem Apparate, wie S. 183. abgebildet worden ist, erhitzt, während Chlorgas darüber geleitet wird. Es destillirt Chlorschwefel ab, während die meisten Metalle, mit Chlor verbunden, zurückbleiben. Der Chlorschwefel wird eben so, wie es früher bei den flüchtigen Chlormetallen gezeigt worden ist, in eine Flasche geleitet, die bis zum vierten Theile ihres Volumens mit Wasser angefüllt ist.

Man mufs bei diesen Analysen vorsichtig sein, und durchaus nicht zu schnell das Chlorgas hindurch strömen lassen. Der Chlorschwefel erzeugt bei seiner Zersetzung durch Wasser Schwefel und schweflichte Säure, welche sich vollständig in Schwefelsäure verwandelt, wenn der leere Raum der Flasche mit feuchtem Chlorgase angefüllt ist. Man mufs daher nicht eher die zu untersuchende Verbindung erwärmen, als bis der ganze Apparat und auch der leere Raum der Flasche, die als Vorlage dient, mit Chlorgas angefüllt ist, was man durch die eigenthüm-

liche Farbe des Chlorgases sehr gut bemerken kann. Die Erwärmung geschieht durch die geringste Hitze, die man durch die Flamme einer Spirituslampe mit doppeltem Luftzuge hervorbringen kann. Besonders gelinde Hitze mufs man anwenden, wenn Blei in der zu untersuchenden Verbindung ist, weil durch starke Hitze Chlorblei mit den flüchtigen Chloriden verflüchtigt werden könnte. Der Schwefel, der sich bei der Zersetzung des Chlorschwefels abscheidet, sondert sich als Tropfen ab, die lange flüssig bleiben.

Aufser Chlorschwefel destilliren noch die flüchtigen Chlorverbindungen der Metalle über; die nicht flüchtigen Chlormetalle bleiben in der Kugel zurück. Man treibt durch die Flamme einer kleinen Spirituslampe die flüchtigen Chlormetalle und den Chlorschwefel immer weiter nach der Flasche zu, worin sie durch das in ihr befindliche Wasser aufgelöst und zersetzt werden. Wenn sich keine flüchtige Chlorverbindungen von der Glaskugel aus mehr bilden, ist die Operation beendet; man hört alsdann nach und nach mit der Erhitzung der Glaskugel auf, und nimmt nach dem vollständigen Erkalten den Apparat aus einander. Die flüchtigen Chlormetalle müssen vorher so weit von der Glaskugel entfernt worden sein, dafs die Glasröhre bis *h* (S. 183.) möglichst frei davon ist; man schneidet dann mit einer scharfen Feile bei *h* die Glasröhre, oder sprengt dieselbe mit einer Sprengkohle ab, und läfst das untere Ende in die Flasche *k* fallen. Hierauf mufs man sogleich die Flasche mit einem gut passenden Glasstöpsel verschliefsen; denn die in dem untern Theile der Glasröhre befindlichen Chlormetalle werden durch das Wasser in der Flasche *k* plötzlich zersetzt, wobei, vorzüglich wenn eine beträchtliche Menge Chlorschwefel mit zersetzt wird, eine solche Erwärmung entsteht, dafs ein Theil davon leicht als Dampf entweicht, ehe noch das Wasser darauf einwirken kann. Sind noch kleine Mengen der flüchtigen Chlormetalle in dem nicht

abgeschnittenen Theile der Glasröhre zurückgeblieben, so schneidet man diesen ebenfalls ab, und spült ihn mit Wasser aus; diese Flüssigkeit giefst man noch in die Flasche *k*. Man kann darauf, um das Gewicht der nicht flüchtigen Chlormetalle zu bestimmen, die Glaskugel mit den darin befindlichen Chlormetallen wägen, und nachher von der leeren und getrockneten Glaskugel wieder das Gewicht nehmen. Da man die Glaskugel mit den an beide Enden angelötheten Glasröhren schon vorher gewogen hat, ehe man die zu untersuchende Verbindung hinein gebracht hat, so braucht man nur die abgeschnittenen Theile der Glasröhre nach dem Reinigen zu trocknen, und gemeinschaftlich mit der Glaskugel und den darin befindlichen, nicht flüchtigen Chlormetallen zu wägen, woraus sich das Gewicht dieser Chlormetalle ergiebt. Wenn sich Kupfer in der Verbindung befindet, ist das Wägen der nicht flüchtigen Chlormetalle von gar keinem Nutzen, weil in diesen das Kupfer als ein Gemenge von Kupferchlorür und Kupferchlorid enthalten ist.

Die Analyse der nicht flüchtigen Chlormetalle geschieht nach Methoden, die im Vorhergehenden umständlich erörtert worden sind. Man behandelt sie nämlich zuerst mit Chlorwasserstoffsäure und Wasser beim Zutritt der Luft. Ist Kupfer in der Verbindung, so löst sich das entstandene unlösliche Kupferchlorür nach einiger Zeit vollständig darin auf, indem es sich durch die Chlorwasserstoffsäure und den Sauerstoff der Luft in Kupferchlorid verwandelt. Ist Silber zugegen, so bleibt dies als Chlorsilber ungelöst zurück. Wenn neben dem Silber zugleich noch Blei vorhanden ist, so kann das entstandene Chlorblei vollständig vom Chlorsilber durch blofse Behandlung mit Wasser getrennt werden. Das aufgelöste Chlorblei wird vom Chlorkupfer alsdann durch Schwefelsäure auf die Weise getrennt, wie es S. 157. angegeben ist. War in den nicht flüchtigen Chlormetallen noch Chloreisen und Chlorzink enthalten, so müssen diese

: nach Abscheidung des Chlorsilbers durch Schwefel-
sserstoffgas vom aufgelösten Blei und Kupfer getrennt
rden.

In der Flüssigkeit der Vorlage sind die flüchtigen
lormetalle aufgelöst, wenn diese hierin auflöslich sind;
serdem befindet sich noch Schwefelsäure und Schwefel
in, deren Menge zuerst bestimmt werden muſs. Wenn
n das Chlorgas, nach der vollständigen Zersetzung der
analysirenden Substanz, noch sehr lange durch die
ssigkeit der Vorlage streichen läſst, kann man es bis-
len dahin bringen, daſs der anfangs abgeschiedene
wefel vollständig aufgelöst wird und sich in Schwe-
äure verwandelt; es wird hierzu zwar oft die Zeit von
igen Tagen erfordert, doch braucht man sich während
ser Zeit nicht um die Operation zu bekümmern, wenn
n nur das Chlorgas auf die gewöhnliche Art sehr lang-
sich entwickeln läſst.

Nach beendigter Zersetzung erwärmt man die vorge-
e Flasche höchst gelinde so lange, bis man das freie
lor verjagt hat. Ist freier Schwefel vorhanden, so war-
man mit dem Filtriren desselben noch einige Zeit,
l der Schwefel nicht nur lange flüssig bleibt, sondern
h, nach Erwärmung der Flüssigkeit, noch einige Zeit
durch schmierig ist. Wenn er vollkommen erhärtet
wird er auf einem gewogenen Filtrum filtrirt, getrock-
und gewogen. Aus der abfiltrirten Flüssigkeit schlägt
n durch eine Auflösung von Chlorbaryum, oder von
em andern Baryterdesalze, die entstandene Schwefel-
re nieder, und berechnet aus der erhaltenen schwe-
auren Baryterde die Menge des darin befindlichen
wefels. In der davon abfiltrirten Flüssigkeit bestimmt
n nun die Menge der Oxyde, deren Metalle als Chlor-
bindungen mit dem Chlorschwefel überdestillirt wor-
n sind.

Wenn die zu untersuchende Verbindung Schwefel-
timon enthält und durch Chlorgas zerlegt werden soll,

mufs die Flüssigkeit in der Flasche, die zur Vorlage dient, aus einer schwachen Auflösung von Weinsteinsäure, zu welcher Chlorwasserstoffsäure gesetzt worden ist, bestehen. Nach der Zersetzung scheidet man ebenfalls den ausgeschiedenen Schwefel zuerst ab, und fällt dann die Schwefelsäure durch ein Baryterdesalz; hierauf schlägt man das Antimon durch einen Strom von Schwefelwasserstoffgas nieder. Ehe man indessen das Antimon fällt, ist es nothwendig, das überschüssig zugesetzte Baryterdesalz durch Schwefelsäure zu entfernen, wobei man einen bedeutenden Ueberschufs derselben vermeiden mufs. Hierbei ist nur zu erinnern, dafs man die schwefelsaure Baryterde, deren Menge man bestimmt, filtriren mufs, wenn sie sich vollständig gesetzt hat; denn läfst man das Ganze mehrere Tage hindurch unfiltrirt stehen, so scheidet sich oft, ungeachtet der Gegenwart der Chlorwasserstoffsäure krystallisirte weinsteinsaure Baryterde ab, von welcher die schwefelsaure Baryterde ziemlich schwer vollständig durch Aussüfsen zu befreien ist. Bei genauen Analysen ist es gut, die geglühte schwefelsaure Baryterde mit Chlorwasserstoffsäure auf die Weise zu behandeln, wie es S. 263. angeführt worden ist.

Ist neben dem Schwefelantimon zugleich Schwefelarsenik in der zu untersuchenden Substanz enthalten, so mufs ebenfalls in die Flasche, die als Vorlage dient, eine Auflösung von Weinsteinsäure gethan werden; dies ist indessen nicht nöthig, wenn Schwefelarsenik allein vorhanden ist. Wenn durch Schwefelwasserstoffgas im ersteren Falle das Antimon und Arsenik als Schwefelmetalle gefällt worden sind, so wird das Schwefelarsenik vom Schwefelantimon auf die Weise getrennt, wie es S. 319. gezeigt wurde.

Enthalten die Schwefelmetalle, die durch Chlorgas zerlegt werden sollen, Schwefeleisen, so verflüchtigt sich zwar ein Theil des Eisenchlorids, doch ist es nicht möglich, die ganze Menge des Eisens als Eisenchlorid mit den

n andern flüchtigen Chlormetallen und dem Chlorschwe-
l überzutreiben, da man keine zu hohe Temperatur bei
r Zersetzung der Schwefelmetalle anwenden darf. Wie-
rum kann die Operation unmöglich so eingerichtet wer-
n, dafs alles Eisenchlorid bei den nicht flüchtigen Chlor-
tallen bleibt. Man läfst daher in solchen Fällen das
lorgas so lange über die erhitzte Substanz strömen, bis
ser Eisenchlorid keine andere flüchtige Chlormetalle
hr abdestilliren. Das Eisenchlorid ist an der braun-
lben Farbe seines Gases und an den Krystallflittern,
e es bildet, wenn es in der Röhre, worin es sich subli-
rt hat, durch die Flamme einer kleinen Spirituslampe
iter getrieben wird, leicht zu erkennen, und läfst sich
durch von andern leichter flüchtigen Chlormetallen gut
terscheiden. Wenn sich nun nur noch Eisenchlorid
rflüchtigt, hört man mit dem Erhitzen auf und läfst den
parat erkalten. Der gröfste Theil des Eisenchlorids
findet sich dann in der Glaskugel bei den nicht flüch-
gen Chlormetallen; man trennt es von diesen nach Vor-
hriften, die früher schon gegeben worden sind. Der
eit geringere Theil des Eisenchlorids, der mit den flüch-
gen Chlorverbindungen überdestillirt ist, wird dann von
esen getrennt. Wenn Antimon in der zu untersuchen-
n Substanz enthalten gewesen ist, und man deshalb
Weinsteinsäure in der Flüssigkeit der Flasche hat auf-
sen müssen, so schlägt man erst das Antimon durch
hwefelwasserstoffgas nieder, übersättigt die vom Schwe-
lantimon abfiltrirte Flüssigkeit mit Ammoniak, und fällt
nn das Eisen durch Schwefelwasserstoff-Ammoniak;
nn auf keine andere Weise ist es in diesem Fall, we-
n der Gegenwart der Weinsteinsäure, möglich, die Menge
s Eisens zu bestimmen. Das entstandene Schwefeleisen
ird nach der Vorschrift, welche S. 77. gegeben worden
t, in Eisenoxyd verwandelt.

Enthält die durch Chlorgas zersetzte Schwefelver-
ndung Schwefelzink, so findet man, wenn bei der Zer-

fällen läfst, die Behandlung der Verbindung mit Chlorgas der mit Königswasser vorgezogen werden.

Die Länge der Zeit, in welcher die Schwefelmetalle durch Chlorgas zerlegt werden, ist verschieden. Die Verbindungen des Schwefelantimons und des Schwefelarseniks mit basischen Schwefelmetallen, wie die Fahlerze, Rothgülden, Bournonit u. s. w., sind, wenn sie im gepulverten Zustande angewandt werden, nach einigen Stunden, von der Zeit an, wo der ganze Apparat sich mit Chlorgas gefüllt hatte, und wo man anfing die Verbindung zu erwärmen, vollständig zersetzt, wenn die Quantität einige Grammen beträgt. Denn diese Verbindungen werden schon in der Kälte vom Chlorgas gröfstentheils vollständig zersetzt, wenn dasselbe lange darüber geströmt hat, so dafs die nachherige Erwärmung vorzüglich nur dazu dient, die gebildeten flüchtigen Chlormetalle von den nicht flüchtigen zu trennen. Unter den nicht flüchtigen Chlormetallen ist dann nichts mehr von unzersetzter Substanz enthalten. Nicht so leicht werden einfache Schwefelmetalle zersetzt. Weit langsamer sind Verbindungen von Schwefelmetallen mit Arsenik- oder Antimonmetallen zu zersetzen, wie Glanzkobalt, Nickelglanz und Nickelspiefsglanzerz. Man kann diese Verbindungen bei Quantitäten von nur wenigen Grammen zwölf Stunden und noch länger erhitzen, während man Chlorgas darüber streichen läfst, ohne dafs dadurch eine vollständige Zersetzung erfolgt.

Wenn in der Kälte über eine Schwefelverbindung lange Chlorgas geströmt hat, so mufs man, wenn man die Kugel des Apparats zu erwärmen anfängt, alle Vorsicht anwenden, um zu verhüten, dafs die Flüssigkeit der Flasche nicht in die erwärmte Kugel trete, wodurch dieselbe zerspringt. Nach angefangener Erwärmung wird oft so viel Chlorgas von der noch nicht ganz zersetzten Verbindung absorbirt, dafs dadurch ein Steigen der Flüs-

sigkeit aus der Flasche bewirkt wird. Giefst man, um dieses Steigen zu verhüten, plötzlich zu viel Schwefelsäure in die Entbindungsflasche, so wird dadurch oft ein so rascher Strom von Chlorgas entwickelt, dafs mit dem entweichenden Chlorgase Dämpfe der flüchtigen Chlormetalle so rasch durch das Wasser der Flasche strömen können, dafs sie entweichen, ohne davon absorbirt zu werden. Jeder, der in dieser Art der Analyse nicht geübt ist, wird gewifs im Anfange das Unglück haben, bei der Erwärmung der Kugel das Steigen des Wassers der Flasche in dieselbe nicht verhindern zu können. Nur nach einigen Versuchen erlernt man die Vorsichtsmaafsregeln, die dieses Steigen verhüten.

Ist die Zersetzung durch Chlor nicht vollständig geschehen, so mufs man die nicht flüchtigen Chlormetalle in der Kugel in Wasser auflösen und die unzersetzte Substanz abfiltriren; es wird dann das Gewicht derselben bestimmt und von dem der angewandten Substanz abgezogen. Wenn unter den nicht flüchtigen Chlormetallen Chlorsilber enthalten ist, so bleibt dies neben der unzersetzten Verbindung zurück; man könnte dies wohl durch Ammoniak auflösen, da indessen geschmolzenes Chlorsilber schwer in Ammoniak auflöslich ist, so wird dadurch die Analyse noch verwickelter. In diesen Fällen ist daher die Zersetzung durch Chlorgas weniger zu empfehlen.

Die Verbindungen des Schwefelantimons und des Schwefelarseniks mit basischen Schwefelmetallen werden schon in ganzen Stücken durch Chlorgas vollständig zersetzt. Es ist indessen nothwendig, fast alle in der Natur vorkommende Schwefelverbindungen, die durch Chlorgas zersetzt werden sollen, gepulvert anzuwenden, weil sie in Stücken fast alle bei der ersten Einwirkung der Hitze decrepitiren, wodurch sehr leicht Stücke aus der Glaskugel geschleudert, und in die Flasche, die als

Vorlage dient, geworfen werden können. — Die andern Schwefelmetalle, die schwerer zu zersetzen sind, müssen immer nur gepulvert angewandt werden.

Einige, aber nur sehr wenige Schwefelmetalle verwandeln sich in regulinische Metalle, wenn sie in einer Atmosphäre von Wasserstoffgas erhitzt werden. Die Zusammensetzung dieser Schwefelmetalle kann man daher finden, wenn man sie in einem solchen Apparate, wie S. 116. abgebildet ist, erhitzt; es entwickelt sich dann Schwefelwasserstoffgas, und die Metalle bleiben rein zurück. Von den häufiger vorkommenden Schwefelmetallen lassen sich nur Schwefelantimon, Schwefelwismuth und Schwefelsilber auf diese Weise, bei einer Hitze, welche das Glas nicht angreift, vollständig in regulinische Metalle verwandeln. Eine Verbindung von Schwefelantimon mit Schwefelsilber, die in der Natur unter dem Namen dunkles Rothgültigerz vorkommt, kann daher auf diese Weise in eine Legirung von Antimon und Silber verwandelt werden. Man kann dann die Quantität beider Metalle bestimmen, und das, was an der angewandten Menge fehlt, für Schwefel rechnen; dies darf indessen nur dann geschehen, wenn nicht die geringste Spur von Schwefelarsenik zugleich in der Verbindung enthalten ist.

Bestimmung des Schwefels in Verbindungen von Schwefelmetallen mit Metalloxyden. — Besteht eine zu untersuchende Substanz aus einem Schwefelmetall und dem Oxyde desselben Metalles, so ist die Untersuchung leicht, wenn das Schwefelmetall und das Oxyd durch Erhitzung in einer Atmosphäre von Wasserstoffgas sich in regulinisches Metall verwandeln lassen. Dies ist jedoch unter allen Schwefelmetallen, die Verbindungen mit Oxyden bilden, nur bei dem Schwefelantimon der Fall. Die Verbindungen des Schwefelantimons mit dem Antimonoxyd werden durch Wasserstoffgas in einem solchen Apparate, wie S. 94. abgebildet ist, zerlegt. Das

itstehende Schwefelwasserstoffgas entweicht, während das
Vasser, welches durch den Sauerstoff des Oxyds gebildet
ird, theils in der Glaskugel *g* sich condensirt, theils in
r Röhre *h*, die mit Chlorcalcium angefüllt ist, absor-
rt wird. Man bestimmt die Menge des erhaltenen Me-
lles, so wie die des gebildeten Wassers, und findet dar-
s leicht die Menge des Oxyds; aus der Menge des
xyds ergiebt sich die des Schwefelmetalles. Enthält die
erbindung nur eine geringe Menge des Oxyds, oder
endet man nur eine geringe Menge der Verbindung zur
ntersuchung an, so kann man die Glaskugel *g* fortlas-
n, und die Glasröhre der Kugel *e* unmittelbar mit der
öhre *h* verbinden. Diese Methode der Analyse ist einer
dern vorzuziehen, nach welcher man das Antimonoxyd
urch eine schwache Säure, oder durch ein saures Salz,
ie z. B. durch Weinstein, vom Schwefelantimon zu tren-
en sucht. Ist die zu untersuchende Verbindung in ei-
em sehr fein zertheilten Zustande, so kann durch anhal-
ndes Kochen mit Weinstein und Wasser Schwefelan-
mon zerlegt werden.

Hat man nun Verbindungen von solchen Schwefel-
etallen und Oxyden zu untersuchen, die sich in diesen
Verbindungen durch Wasserstoffgas nicht reduciren las-
en, so mufs man sie auf dieselbe Weise behandeln, wie
an Schwefelmetalle allein zu untersuchen pflegt. Man
igerirt eine gewogene Menge davon mit Salpetersäure
der Königswasser, und bestimmt die Menge des Schwe-
els, so wie die der entstandenen Schwefelsäure; darauf
estimmt man die Menge des Metalloxyds, das zum Theil
chon vorhanden gewesen, zum Theil durch Einwirkung
er Salpetersäure entstanden ist, und berechnet dann
eicht die Menge des Schwefelmetalles, und auch die des
Oxyds.

Bestimmung der Schwefelsäure in schwe-
felsauren Verbindungen. — Wie die schwefelsau-
ren Verbindungen analysirt werden, ergiebt sich zum Theil

schon von selbst aus dem, was im Vorhergehenden darüber gesagt worden ist. Die auflöslichen schwefelsauren Verbindungen löst man in Wasser auf, und fällt die Schwefelsäure durch die Auflösung eines Baryterdesalzes, wozu man in den meisten Fällen eine Auflösung von Chlorbaryum anwendet. Soll Schwefelsäure vermittelst der Auflösung eines Baryterdesalzes aus einer neutralen schwefelsauren Auflösung gefällt werden, so ist es gut, die Auflösung durch etwas Chlorwasserstoffsäure sauer zu machen. Enthält die schwefelsaure Auflösung freies Ammoniak, so ist es nöthig, dieselbe durch Chlorwasserstoffsäure zu übersättigen, weil sich sonst nach Hinzufügung der Auflösung des Baryterdesalzes, aufser schwefelsaurer Baryterde, auch nach einiger Zeit kohlensaure Baryterde bilden würde. Aus dem Gewichte der schwefelsauren Baryterde berechnet man dann die darin befindliche Menge Schwefelsäure. Bevor man die abfiltrirte Flüssigkeit weiter untersucht, scheidet man gewöhnlich die überschüssig zugesetzte Baryterde durch Schwefelsäure ab, und bestimmt dann die Menge der Base, die mit der Schwefelsäure verbunden war.

Ist aber die zu untersuchende schwefelsaure Verbindung unlöslich in Wasser, wie dies z. B. bei mehreren basischen schwefelsauren Salzen der Fall ist, so löst man sie durch Chlorwasserstoffsäure oder Salpetersäure auf, und versetzt dann die mit Wasser verdünnte Auflösung mit der Auflösung eines Baryterdesalzes.

Wenn die schwefelsaure Verbindung auch in Säuren unlöslich, oder wenigstens sehr schwerlöslich ist, mufs man einen andern Weg einschlagen. Solche schwerlösliche oder unlösliche schwefelsaure Salze sind die Verbindungen der Schwefelsäure mit der Baryterde, der Strontianerde, der Kalkerde und dem Bleioxyde. Die schwefelsaure Kalkerde wird vollständig zersetzt, wenn sie im gepulverten Zustande mit einem Ueberschufs einer Auflösung von kohlensaurem Kali oder kohlensaurem Natron

gekocht wird. Man erhält dann kohlensaure Kalkerde, die unlöslich ist und abfiltrirt wird; man süfst sie darauf aus, trocknet sie und bestimmt dann das Gewicht derselben. Man kann sie auch nach dem Wägen glühen, aber da sie durch Glühen etwas Kohlensäure verlieren könnte, so mufs die geglühte Kalkerde, wie geglühte oxalsaure Kalkerde, mit einer Auflösung von kohlensaurem Ammoniak auf die Weise behandelt werden, wie es oben, S. 20., angegeben ist. Die von der kohlensauren Kalkerde abfiltrirte Flüssigkeit, die aufser schwefelsaurem Alkali noch überschüssig hinzugesetztes kohlensaures Alkali enthält, wird vorsichtig mit Chlorwasserstoffsäure sauer gemacht, und dann mit einer Auflösung von Chlorbaryum versetzt. Es wird hierdurch schwefelsaure Baryterde gefällt, aus deren Gewicht man die Menge der Schwefelsäure berechnet.

Die andern, in Wasser und Säuren unlöslichen oder schwerlöslichen schwefelsauren Verbindungen können nur vollständig durch kohlensaures Kali oder Natron zerlegt werden, wenn man sie damit schmilzt. Ein Theil der sehr fein zerriebenen unlöslichen schwefelsauren Verbindung wird in einem Platintiegel mit drei Theilen kohlensaurem Alkali gemengt, und dann einem solchen Feuer ausgesetzt, dafs die Mengung schmilzt. Ist schwefelsaures Bleioxyd zugegen, so mufs man sich hüten, eine zu starke und lange anhaltende Hitze zu geben, weil sich dann etwas Blei leicht regulinisch ausscheiden und den Platintiegel sehr verderben kann. Man giebt in diesem Falle nur eine solche Hitze, dafs die Masse nicht ordentlich zusammenfliefst.

Die geglühte Masse wird darauf mit Wasser aufgeweicht. Enthält die Verbindung kein Bleioxyd, sondern nur Strontianerde und Baryterde, so bleiben bei Behandlung der geglühten Masse mit Wasser kohlensaure Strontianerde und kohlensaure Baryterde ungelöst zurück, welche, nach dem Aussüfsen, in Chlorwasserstoffsäure auf-

in derselben befindlichen Sch
untersuchten Verbindung entl

Enthält die schwefelsaur
wird, nach dem Glühen mit k
Behandlung mit Wasser, eine
oxyd aufgelöst. Man fällt die
man die Menge der Schwefel
unmittelbar durch etwas Sch
als Schwefelblei. Will man
Schwefelsäure in der Auflösu
tigt man die Flüssigkeit mit S
Schwefelsäure durch eine Au
Baryterde; zu der von der sc
filtrirten Flüssigkeit setzt man
serstoffwasser, wodurch die S
felblei gefällt werden. — W
rem Alkali geglühten Masse, be
ser, ungelöst zurückgeblieben
Man glüht dies, wenn es rein
cellantiegel und bestimmt die M
löst es, wenn es andere Best

Schwefelnatrium, im Alkohol auflöslich sind, während die meisten schwefelsauren Salze darin unauflöslich sind, so kann in sehr vielen Fällen die Trennung beider durch Alkohol geschehen, wenn die Verbindung im festen Zustande untersucht werden kann. Es ist dies der Fall bei den Verbindungen der schwefelsauren Alkalien mit den entsprechenden Schwefelmetallen, Verbindungen, welche durch Schmelzen von kohlensauren Alkalien mit Schwefel entstehen. Man digerirt die Verbindung in einer Flasche, die mit einem Glasstöpsel verschlossen werden kann, mit Alkohol, und süfst das darin unlösliche schwefelsaure Salz mit Alkohol aus, worauf man es trocknet, glüht und sein Gewicht bestimmt. Enthielt die Verbindung aufserdem noch unzersetztes kohlensaures Alkali, so bleibt dies, als unlöslich im Alkohol, bei dem schwefelsauren Alkali zurück. — In der alkoholischen Auflösung des Schwefelmetalles könnte man die Menge des Schwefels auf die Weise bestimmen, dafs man zu derselben einen Ueberschufs von einer alkoholischen Auflösung eines Metallsalzes setzt, dessen Metall mit dem Schwefel ein unlösliches Schwefelmetall bildet. Man könnte dazu eine alkoholische Auflösung von Kupferchlorid anwenden. Das aufgelöste Schwefelmetall mufs in einer Flasche, welche durch einen Glasstöpsel verschlossen werden kann, enthalten sein, und auch die Fällung darin geschehen, um so viel wie möglich die Einwirkung der atmosphärischen Luft zu verhindern. Das erhaltene Schwefelkupfer wird, ohne dafs es ausgesüfst worden ist, durch rauchende Salpetersäure vollständig oxydirt, und aus der Menge der erhaltenen Schwefelsäure, die vermittelst einer Auflösung von Chlorbaryum gefällt werden mufs, die Menge des Schwefelmetalles berechnet. Man könnte auch in der Auflösung des Schwefelmetalles statt des Schwefels die Menge des alkalischen Metalles bestimmen.

Die Trennung des Schwefelbaryums von der schwefelsauren Baryterde in der Verbindung beider kann durch

blofses heifses, luftfreies Wasser beim Ausschlufs der Luft geschehen.

Kann die Verbindung des Schwefelmetalles mit dem schwefelsauren Salze nicht in fester Form, sondern nur in einer wäfsrigen Auflösung untersucht werden, so kann man in einem bestimmten Theile derselben die Menge des aufgelösten Schwefelmetalles durch Kupferchloridauflösung auf die Weise bestimmen, wie es so eben gezeigt worden ist; in einem andern Theile der Auflösung bestimmt man die Menge der Schwefelsäure, und berechnet daraus die Menge des schwefelsauren Salzes. Dies geschieht am besten auf die Weise, dafs man zu der Auflösung Chlorbaryum setzt, wodurch die Schwefelsäure als schwefelsaure Baryterde gefällt wird. Da aber die Auflösung in manchen Fällen kohlensaures Alkali enthalten könnte, so würde dann mit der schwefelsauren Baryterde auch kohlensaure Baryterde gefällt worden sein. Es ist daher immer gut, die Flüssigkeit über der gefällten schwefelsauren Baryterde abzugiefsen, und letztere dann mit Chlorwasserstoffsäure zu behandeln. Es ist von keinem Nachtheil, wenn die schwefelsaure Baryterde mit etwas gefälltem Schwefel verunreinigt ist, denn dieser wird beim Glühen der schwefelsauren Baryterde verflüchtigt.

Trennung der Schwefelsäure von der selenichten Säure. — Kommen beide Säuren in einer Auflösung vor, so können sie, nach einem Zusatze von Chlorwasserstoffsäure, durch eine Auflösung von Chlorbaryum getrennt werden, durch welche die Schwefelsäure als schwefelsaure Baryterde gefällt wird, während die selenichtsaure Baryterde in der freien Chlorwasserstoffsäure aufgelöst bleibt. Nach Abscheidung der ersteren kann die selenichte Säure vermittelst schweflichtsauren Alkali's als Selen gefällt werden. — In den Salzen beider Säuren können dieselben auf ähnliche Weise bestimmt werden.

Trennung der Schwefelsäure von der Se-

ısäure. — Die Trennung beider Säuren, sowohl wenn
selbe im freien Zustande, als auch in Salzen vorkom-
n, kann auf die Weise geschehen, dafs man die con-
ıtrirte Auflösung derselben, oder die trocknen Salze,
chdem sie in wenigem Wasser aufgelöst worden sind,
ch einem Zusatze von Chlorwasserstoffsäure, so lange
rsichtig kocht, bis man keinen Geruch von Chlor mehr
merkt, und alle Selensäure vollständig in selenichte Säure
rwandelt worden ist, die von der Schwefelsäure auf die
ien angeführte Art getrennt werden kann.

In Salzen, die unlöslich im Wasser und in Säuren
ıd, könnte die Trennung auf ähnliche Weise durch's
ochen mit Chlorwasserstoffsäure geschehen. Da indes-
n in diesen unlöslichen Salzen die Reduction der Se-
ısäure zu selenichter Säure durch Chlorwasserstoffsäure
hr schwierig ist, so ist folgende, von Berzelius vor-
schlagene, Methode wenigstens bei der Trennung der
hwefelsauren und selensauren Baryterde anzuwenden:
an erhitzt eine gewogene Quantität derselben in einem
pparate, wie er S. 116. abgebildet ist, in einer Atmos-
äre von Wasserstoffgas. Die selensaure Baryterde re-
ıcirt sich dadurch zu Selenbaryum mit einer solchen
eftigkeit, dafs eine Feuererscheinung dabei bemerkt wer-
n kann, während die schwefelsaure Baryterde unver-
dert bleibt. Die Masse behält dabei ihr Ansehen un-
rändert. Wenn kein Wasser mehr gebildet wird, hört
n mit der Erhitzung auf. Man behandelt darauf die
asse mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure; diese löst
s Selenbaryum unter Entwickelung von Selenwasser-
offgas auf, weshalb, da dieses heftig auf die Nase wirkt,
e Auflösung unter einem Rauchfange geschehen mufs.
ie schwefelsaure Baryterde bleibt ungelöst zurück. Ge-
öhnlich wird die Flüssigkeit durch die in der Chlorwas-
rstoffsäure enthaltene Luft, welche etwas Selenwasser-
offgas zersetzt, blafsroth, von welcher Farbe die schwe-
elsaure Baryterde jedoch leicht durch Digestion mit Kö-

gen, darf nicht angewandt werden, weil dann nicht die ganze Menge der Schwefelsäure als schwefelsaure Baryterde würde gefällt werden können.

In den im Wasser und in Säuren unlöslichen Verbindungen beider Säuren geschieht die Trennung ebenfalls vermittelst Kochen mit Chlorwasserstoffsäure; es ist indessen nöthig, dafs dieselben im sehr fein gepulverten oder fein geschlämmten Zustande angewandt werden, weil sonst die ungelöst zurückbleibende schwefelsaure Verbindung leicht etwas von der unzersetzten chromsauren behält und dadurch gefärbt wird. — Man könnte auch die unlösliche Verbindung mit kohlensaurem Alkali schmelzen, und auf ähnliche Weise beide Säuren bestimmen, wie bei den unlöslichen schwefelsauren und selensauren Salzen (S. 376.).

Bestimmung der schweflichten Säure in schweflichtsauren Verbindungen. — Die Verbindungen der schweflichten Säure mit Basen werden am besten auf die Weise analysirt, dafs man sie oxydirt und dadurch in schwefelsaure Salze verwandelt, welche dann nach den Methoden untersucht werden, die oben angegeben worden sind. Das Oxydiren dieser Verbindungen mufs indessen mit Vorsicht geschehen. Hat man eine concentrirte Auflösung derselben, so ist es nöthig, diese mit starker Salpetersäure oder Königswasser zu versetzen und eine längere Digestionshitze anzuwenden, damit die Verbindung vollständig oxydirt wird. Um jedem Entweichen von schweflichtsaurem Gase zuvorzukommen, ist es auch gut, die zu oxydirende Auflösung zu erwärmen, bevor man die starke Salpetersäure hinzusetzt; am besten nimmt man hierzu die rauchende Salpetersäure.

Ist indessen die Auflösung der schweflichtsauren Salze im verdünnten Zustande, oder ist diese Säure im freien Zustande in der Flüssigkeit vorhanden, so kann dieselbe durch Salpetersäure nicht gut höher oxydirt werden. Es ist dann am besten, durch die Auflösung Chlorgas so lan-

lange strömen zu lassen, bis die vollständige Oxydation derselben zu Schwefelsäure vollständig erfolgt ist. Es ist nothwendig, die Flüssigkeit, nachdem sie in der Kälte mit Chlorgas gesättigt ist, zu erwärmen, und dann mit dem Durchleiten des Chlorgases durch die erwärmte Flüssigkeit fortzufahren. Man fällt diese dann durch die Auflösung eines Baryterdesalzes, und berechnet aus der Menge der Schwefelsäure die der schweflichten Säure.

Wenn man die Verbindungen der schweflichten Säure mit Basen im trocknen Zustande zu untersuchen hat, so oxydirt man sie in einer Flasche, die mit einem Glasstöpsel verschlossen werden kann, mit rauchender Salpetersäure auf die Weise, wie es oben bei der Oxydation der Schwefelverbindungen gezeigt worden ist (S. 347.). Hat man ein schweflichtsaures Salz oxydirt, so kann man die oxydirte Masse, wenn die Base nicht flüchtig ist und das Salz neutral war, in einer Platinschale glühen, wodurch dann ein neutrales schwefelsaures Salz entsteht.

Besser als durch rauchende Salpetersäure können die schweflichtsauren Salze in fester Form durch Glühen mit salpetersaurem Kali oxydirt werden. Man mengt eine gewogene gepulverte Menge des zu untersuchenden Salzes mit der vier- bis fünffachen Menge von gepulvertem salpetersauren Kali, und legt auf das Gemenge noch etwas salpetersaures Kali. Man erwärmt das Ganze in einem Porcellantiegel nach und nach bis zum Schmelzen der Masse, wodurch die schweflichte Säure, unter Entwickelung von salpetrichter Säure, zu Schwefelsäure oxydirt wird. Wird das salpetersaure Kali mit einer gleichen Menge von kohlensaurem Kali oder Natron gemengt, so kann das Gemenge in einem Platintiegel über der Spirituslampe erhitzt werden. Die erkaltete Masse wird mit Wasser übergossen, worin sie sich auflöst, wenn sie nicht Basen enthält, die mit der Schwefelsäure unlösliche Verbindungen bilden; die Auflösung wird darauf mit Chlorwasserstoffsäure übersättigt, die Schwefelsäure durch eine

nigswasser, oder einfacher durch's Glühen befreit werden kann.

Trennung der Schwefelsäure von der arsenichten Säure und der Arseniksäure. — Wenn die Säuren im freien Zustande oder in Salzen vorkommen, so wird zu der Auflösung derselben Chlorwasserstoffsäure hinzugefügt, und dann eine Auflösung von einem Baryterdesalze zugesetzt. Sind die Salze im Wasser unlöslich, so werden sie durch Chlorwasserstoffsäure, oder in einigen Fällen durch Salpetersäure aufgelöst, und dann zu der verdünnten sauren Auflösung eine Auflösung des Baryterdesalzes hinzugefügt. Es wird hierdurch nur die Schwefelsäure als schwefelsaure Baryterde gefällt; die Baryterdesalze der Arseniksäure und der arsenichten Säure bleiben durch die freie Säure aufgelöst. Man bestimmt die Mengen dieser Säuren alsdann, indem man sie durch Schwefelwasserstoffgas als Schwefelarsenik fällt, doch mufs vorher, vermittelst verdünnter Schwefelsäure, die überschüssig zugesetzte Baryterde fortgeschafft werden, was auch geschehen mufs, wenn man diese Säuren nach der Methode von Berthier bestimmen will (S. 307.).

Trennung der Schwefelsäure von der Vanadinsäure und dem Vanadinoxyd. — Die Schwefelsäure kann von der Vanadinsäure durch blofses Erhitzen getrennt werden. Soll aber die Schwefelsäure quantitativ in einer Auflösung bestimmt werden, welche Vanadinsäure oder Vanadinoxyd enthält, so geschieht dies zwar durch eine Auflösung von Chlorbaryum; aber die auf diese Weise erhaltene schwefelsaure Baryterde enthält, wenn auch die Auflösung vor der Fällung durch Chlorwasserstoffsäure sauer gemacht worden ist, nach Berzelius, nach dem Auswaschen noch etwas Vanadinoxyd, weshalb sie auch im feuchten Zustande einen schwachen Stich in's Blaue hat, und nach dem Glühen einen Stich in's Gelbe bekommt. Die schwefelsaure Baryterde wird gewogen und darauf mit zweifach schwefel-

saurem Kali geschmolzen, welches davon gelb wird. Man behandelt die geschmolzene Masse mit Wasser, und nach dem vollkommenen Auswaschen glüht man die schwefelsaure Baryterde und bestimmt ihr Gewicht. Die kleine Menge der Vanadinsäure, welche mit der schwefelsauren Baryterde zuerst niedergefallen ist, erfährt man nun durch den Verlust. — In der von der zuerst erhaltenen schwefelsauren Baryterde abfiltrirten Flüssigkeit fällt man die Baryterde durch Schwefelsäure, und erhält durch Abdunsten und Glühen der abgedunsteten Masse, zur Entfernung der Schwefelsäure, die Vanadinsäure. Zu der Menge derselben rechnet man die kleine Menge hinzu, welche mit der schwefelsauren Baryterde sich gefällt hatte.

Trennung der Schwefelsäure von der Chromsäure. — Die Trennung der Schwefelsäure von der Chromsäure, so wie die der schwefelsauren Salze von den chromsauren Salzen, geschieht, ähnlich wie die Trennung der Schwefelsäure von der Selensäure, am besten auf folgende Weise: Man löst die Verbindung in wenigem Wasser auf, und kocht, nach einem hinlänglichen Zusatze von Chlorwasserstoffsäure, die Auflösung vorsichtig so lange, bis kein Geruch nach Chlor mehr zu bemerken ist. Darauf wird die Auflösung mit Wasser verdünnt. Man mufs zuerst das gebildete Chromoxyd durch Ammoniak fällen, und dann aus der davon abfiltrirten und durch Chlorwasserstoffsäure sauer gemachten Flüssigkeit die Schwefelsäure durch die Auflösung eines Baryterdesalzes als schwefelsaure Baryterde niederschlagen, oder umgekehrt, erst durch die Auflösung eines Baryterdesalzes die Schwefelsäure fällen, und darauf durch Ammoniak das Chromoxyd; doch mufs dann durch Schwefelsäure die überschüssig hinzugesetzte Baryterde vorher hinweggeschafft werden, weil sonst das gefällte Chromoxyd Baryterde enthalten würde (S. 298.). — Ein Zusatz von Alkohol zur Chlorwasserstoffsäure, um die Reduction der Chromsäure zu Chromoxyd zu beschleuni-

gen, darf nicht angewandt werden, weil dann nicht die ganze Menge der Schwefelsäure als schwefelsaure Baryterde würde gefällt werden können.

In den im Wasser und in Säuren unlöslichen Verbindungen beider Säuren geschieht die Trennung ebenfalls vermittelst Kochen mit Chlorwasserstoffsäure; es ist indessen nöthig, daſs dieselben im sehr fein gepulverten oder fein geschlämmten Zustande angewandt werden, weil sonst die ungelöst zurückbleibende schwefelsaure Verbindung leicht etwas von der unzersetzten chromsauren behält und dadurch gefärbt wird. — Man könnte auch die unlösliche Verbindung mit kohlensaurem Alkali schmelzen, und auf ähnliche Weise beide Säuren bestimmen, wie bei den unlöslichen schwefelsauren und selensauren Salzen (S. 376.).

Bestimmung der schweflichten Säure in schweflichtsauren Verbindungen. — Die Verbindungen der schweflichten Säure mit Basen werden am besten auf die Weise analysirt, daſs man sie oxydirt und dadurch in schwefelsaure Salze verwandelt, welche dann nach den Methoden untersucht werden, die oben angegeben worden sind. Das Oxydiren dieser Verbindungen muſs indessen mit Vorsicht geschehen. Hat man eine concentrirte Auflösung derselben, so ist es nöthig, diese mit starker Salpetersäure oder Königswasser zu versetzen und eine längere Digestionshitze anzuwenden, damit die Verbindung vollständig oxydirt wird. Um jedem Entweichen von schweflichtsaurem Gase zuvorzukommen, ist es auch gut, die zu oxydirende Auflösung zu erwärmen, bevor man die starke Salpetersäure hinzusetzt; am besten nimmt man hierzu die rauchende Salpetersäure.

Ist indessen die Auflösung der schweflichtsauren Salze im verdünnten Zustande, oder ist diese Säure im freien Zustande in der Flüssigkeit vorhanden, so kann dieselbe durch Salpetersäure nicht gut höher oxydirt werden. Es ist dann am besten, durch die Auflösung Chlorgas so lan-

lange strömen zu lassen, bis die vollständige Oxydation derselben zu Schwefelsäure vollständig erfolgt ist. Es ist nothwendig, die Flüssigkeit, nachdem sie in der Kälte mit Chlorgas gesättigt ist, zu erwärmen, und dann mit dem Durchleiten des Chlorgases durch die erwärmte Flüssigkeit fortzufahren. Man fällt diese dann durch die Auflösung eines Baryterdesalzes, und berechnet aus der Menge der Schwefelsäure die der schweflichten Säure.

Wenn man die Verbindungen der schweflichten Säure mit Basen im trocknen Zustande zu untersuchen hat, so oxydirt man sie in einer Flasche, die mit einem Glasstöpsel verschlossen werden kann, mit rauchender Salpetersäure auf die Weise, wie es oben bei der Oxydation der Schwefelverbindungen gezeigt worden ist (S. 347.). Hat man ein schweflichtsaures Salz oxydirt, so kann man die oxydirte Masse, wenn die Base nicht flüchtig ist und das Salz neutral war, in einer Platinschale glühen, wodurch dann ein neutrales schwefelsaures Salz entsteht.

Besser als durch rauchende Salpetersäure können die schweflichtsauren Salze in fester Form durch Glühen mit salpetersaurem Kali oxydirt werden. Man mengt eine gewogene gepulverte Menge des zu untersuchenden Salzes mit der vier- bis fünffachen Menge von gepulvertem salpetersauren Kali, und legt auf das Gemenge noch etwas salpetersaures Kali. Man erwärmt das Ganze in einem Porcellantiegel nach und nach bis zum Schmelzen der Masse, wodurch die schweflichte Säure, unter Entwickelung von salpetrichter Säure, zu Schwefelsäure oxydirt wird. Wird das salpetersaure Kali mit einer gleichen Menge von kohlensaurem Kali oder Natron gemengt, so kann das Gemenge in einem Platintiegel über der Spirituslampe erhitzt werden. Die erkaltete Masse wird mit Wasser übergossen, worin sie sich auflöst, wenn sie nicht Basen enthält, die mit der Schwefelsäure unlösliche Verbindungen bilden; die Auflösung wird darauf mit Chlorwasserstoffsäure übersättigt, die Schwefelsäure durch eine

Auflösung von Chlorbaryum gefällt, und aus der M
der erhaltenen Schwefelsäure die der schweflichten S
berechnet.

Statt des salpetersauren Kali's kann man sic
chlorsauren Kali's bedienen. Es ist gut, dasselb
kohlensaurem Kali oder Natron, und dann mit de
untersuchenden schweflichtsauren Salze zu mengen.
Gemenge wird in einem Platintiegel bis zum Rothgl
erhitzt; die geglühte Masse wird darauf eben so wi
mit salpetersaurem Kali geschmolzene behandelt.

Bestimmung der Unterschwefelsäure
deren Salze. — Befindet sich diese Säure oder
Salze in concentrirten Auflösungen, so werden diese
wie die der schweflichtsauren Salze, durch starke S
tersäure oxydirt. Man mufs hierbei Wärme anwe
weil die Oxydation in der Kälte nicht geschieht.
kann auch die Auflösungen durch Chlorgas oxydiren,
rend man sie erhitzt. Die durch Oxydation der U
schwefelsäure erhaltene Schwefelsäure wird durch di
lösung eines Baryterdesalzes gefällt, und aus der M
derselben die der Unterschwefelsäure berechnet.

Wenn man trockene neutrale unterschwefelsaure
auf die Weise untersucht, dafs man sie vermittels
chender Salpetersäure oxydirt, so darf das Oxydirte
bis zur Trocknifs abgedampft und die trockene
geglüht werden; denn durch diese Oxydation ents
zweifach schwefelsaure Salze, oder neutrale schwefel
Salze und überschüssige Schwefelsäure. Man mufs de
die durch Salpetersäure oxydirte Masse mit Wasser
dünnen, und die Menge der erhaltenen Schwefel
durch die Auflösung eines Baryterdesalzes bestimm

Die Oxydation der Unterschwefelsäure zu Schw
säure in ihren Verbindungen kann, wie die Oxydatio
schweflichtsauren Salze, durch Schmelzen in einem
tintiegel mit salpetersaurem Kali oder chlorsaurem
geschehen, die mit kohlensaurem Kali oder Natron

engt sind. Die geglühte Masse wird eben so behan-
elt, wie die der durch die genannten Stoffe oxydirten
chweflichtsauren Verbindungen. Es ist indessen nöthig,
ei der Oxydation der unterschwefelsauren Salze mehr
orsicht anzuwenden, als bei der der schweflichtsauren,
eil die Einwirkung etwas lebhafter ist.

Man kann auch die trocknen unterschwefelsauren
alze auf die Weise untersuchen, dafs man eine gewo-
ene Quantität davon glüht. Es bleibt dann ein neutra-
s schwefelsaures Salz zurück, dessen Quantität man be-
immt; schweflichtsaures Gas und das Krystallisationswas-
er entweichen während des Glühens. Die in dem schwe-
elsauren Salze befindliche Schwefelsäure enthält halb so
iel Schwefel, als die Unterschwefelsäure in der Verbin-
ung. Hieraus berechnet man den Gehalt derselben, wor-
us sich dann auch die Menge des Krystallisationswassers
rgiebt.

Bestimmung der unterschweflichten Säure
nd deren Salze. — Wenn unterschweflichtsaure Salze
n festen Zustande zu untersuchen sind, so müssen sie,
ie die trocknen unterschwefelsauren Salze, vermittelst
auchender Salpetersäure mit der gehörigen Vorsicht oxy-
irt werden. Die oxydirte Masse wird mit Wasser ver-
ünnt. Hat sich dabei etwas Schwefel ausgeschieden, so
ird er auf einem gewogenen Filtrum abfiltrirt und für
ich bestimmt. Aus der Flüssigkeit wird durch eine Auf-
ösung eines Baryterdesalzes die Schwefelsäure gefällt,
nd aus ihr die Menge der unterschweflichten Säure be-
echnet.

Soll die Oxydation eines unterschweflichtsauren Sal-
zes vermittelst Schmelzen mit salpetersaurem oder mit
chlorsaurem Kali geschehen, so mufs man dabei vorsich-
tiger verfahren, als bei der Behandlung der schweflicht-
sauren und unterschwefelsauren Verbindungen durch jene
Stoffe, denn die Einwirkung ist weit heftiger. Das sal-
petersaure oder das chlorsaure Kali mufs, mit einem Zu-

satze von kohlensaurem Kali oder Natron, recht innig mit der unterschweflichtsauren Verbindung in einem Platintiegel gemengt, und die Mengung noch mit dem oxydirenden Salze bedeckt werden. Nach dem Schmelzen behandelt man die Masse mit Wasser, Chlorwasserstoffsäure und einer Auflösung von Chlorbaryum, wie die mit den genannten oxydirenden Salzen behandelten schweflichtsauren und unterschwefelsauren Verbindungen.

Ist indessen ein unterschweflichtsaures Salz in einer Auflösung enthalten, so kann in derselben nicht gut die unterschweflichte Säure weder durch Salpetersäure, oder durch Königswasser, noch selbst durch Chlorgas mit Sicherheit und ohne Verlust in Schwefelsäure verwandelt werden. Die unterschweflichte Säure wird in den Auflösungen ihrer Salze durch freie Säuren in schweflichte Säure und in sich absetzenden Schwefel zersetzt; es dauert ziemlich lange, ehe diese Zersetzung vollendet ist, aber es ist dabei leicht zu befürchten, dafs selbst bei der Behandlung mit Chlorgas etwas schweflichte Säure entweichen kann, vorzüglich wenn der Strom des Chlorgases zu langsam geht. Es ist deshalb vorzuziehen, die unterschweflichte Säure in ihren neutralen Auflösungen auf eine andere Weise zu bestimmen.

Es geschieht dies am besten folgendermaafsen: Man vermischt die Auflösung des unterschweflichtsauren Salzes mit einer verdünnten Auflösung von neutralem salpetersauren Silberoxyd, doch so, dafs letztere in einem ziemlich grofsen Ueberschusse vorhanden ist. Man erwärmt darauf das Ganze. Die unterschweflichte Säure wird dadurch zersetzt; die Hälfte des Schwefels derselben verwandelt sich durch den ganzen Sauerstoffgehalt der Säure und den des zersetzten Silberoxyds in Schwefelsäure, die als schwefelsaures Silberoxyd in der Auflösung bleibt; die andere Hälfte des Schwefels verbindet sich mit dem reducirten Silber, und scheidet sich als schwarzes Schwefelsilber aus. Man filtrirt dasselbe, und süfst es gut aus,

was am besten mit heifsem Wasser geschieht, da das schwefelsaure Silberoxyd schwerlöslich ist. In der abfiltrirten Auflösung bestimmt man durch eine Auflösung von salpetersaurer Baryterde, welche frei von Chlorbaryum sein mufs, die Schwefelsäure als schwefelsaure Baryterde, und kann aus der Menge derselben schon die der unterschweflichten Säure berechnen, da die entstandene Schwefelsäure die Hälfte des Schwefels der ganzen Menge der unterschweflichten Säure enthält. Auf eine ähnliche Weise liefse sich auch aus der Menge des erhaltenen Schwefelsilbers die Menge der unterschweflichten Säure berechnen, da es auch die Hälfte des Schwefels derselben enthält.

Es ist bei dieser Methode der Untersuchung nothwendig, dafs die Auflösung des salpetersauren Silberoxyds verdünnt angewandt wird, damit die frei werdende Salpetersäure nicht oxydirend auf das entstandene Schwefelsilber wirken kann, zumal da das Ganze, der schnelleren Zersetzung wegen, erwärmt werden mufs. Es würde dadurch der Schwefelsäuregehalt in der Auflösung vermehrt werden. Wenn in der Auflösung ein Chlormetall enthalten ist, so wird das gebildete Schwefelsilber mit Chlorsilber gemengt werden; es ist dann also eine gröfsere Menge von Silberoxydauflösung nöthig, da dieselbe im Ueberschusse vorhanden sein mufs.

Trennung der unterschweflichtsauren Salze von Schwefelmetallen. — Die Verbindungen beider entstehen, wenn Schwefel mit einem wasserhaltigen Alkali geschmolzen, oder mit der Auflösung desselben gekocht wird. Die Analyse dieser Verbindungen, wenn dieselben im aufgelösten Zustande untersucht werden sollen, geschieht auf die Weise, dafs man zuerst die Auflösung in einer Flasche, die mit einem Glasstöpsel gut verschlossen, und dadurch gegen den Luftzutritt geschützt werden kann, mit einem neutralen Salze von Zinkoxyd vermischt. Es wird dadurch aus dem aufgelösten Schwe-

dabei so viel wie möglicl
Nach dem Aussüfsen oxy
rauchender Salpetersäure,
standenen Schwefelsäure,
Schwefels im aufgelösten
Schwefelzink abfiltrirten I
Auflösung von salpetersaur
erwärmt, und die Menge d
die Weise bestimmt, wie
der vom Schwefelsilber ge
ser noch, in einer neuen Au
der Verbindung bestimmt n
von ein Theil als Schwefel
halten war.

Statt des Zinkoxydsalz
oder Bleioxydsalz angewan
dieselben gebildeten Schw
Wasser ausgesüfst werden l
von jenen Oxyden zersetz
schweflichte Säure, und da
ben ein schwerlösliches Sa
schwefelsaure Zinkoxyd un
gewandt werden, weil den

Weise geschehen, dafs man zu denselben einen Ueberschufs einer verdünnten Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd setzt, und sie damit erwärmt, bis die vollständige Zersetzung der unterschweflichten Säure erfolgt ist. Aus der vom Schwefelsilber abfiltrirten Flüssigkeit fällt man die durch Zersetzung der unterschweflichten Säure entstandene Schwefelsäure vermittelst einer Auflösung von salpetersaurer Baryterde, und berechnet aus der Menge der erhaltenen schwefelsauren Baryterde die Menge der in der Verbindung enthaltenen unterschweflichten Säure, indem deren Schwefelgehalt noch einmal so grofs ist, als der in der erhaltenen schwefelsauren Baryterde. Das erhaltene Schwefelsilber wird darauf vermittelst rauchender Salpetersäure, die frei von Chlorwasserstoffsäure sein mufs, oxydirt, und die oxydirte Masse nach der gehörigen Verdünnung mit Wasser vermittelst einer Auflösung von salpetersaurer Baryterde gefällt. Von der erhaltenen schwefelsauren Baryterde zieht man eine gleich grofse Menge ab, wie man früher für die Bestimmung der unterschweflichten Säure erhalten hatte; der Schwefel der übrig bleibenden schwefelsauren Baryterde ist der des in der Verbindung enthaltenen Schwefelmetalles.

Leichter und einfacher sind diese Verbindungen zu untersuchen, wenn man sie im festen Zustande, oder wenigstens in einer sehr concentrirten wäfsrigen Lösung erhalten kann. Da die unterschweflichtsauren Alkalien im Alkohol unlöslich sind, so trennt man sie durch diesen auf ähnliche Weise, wie schwefelsaure Salze von alkalischen Schwefelmetallen (S. 379.). Das unterschweflichtsaure Salz bleibt im starken Alkohol entweder als feine Krystallnadeln, oder als eine ölähnliche concentrirte wäfsrige Auflösung ungelöst zurück. Man trennt es von der alkoholischen Auflösung des Schwefelmetalles, und süfst es mit Alkohol aus. In jener bestimmt man die Menge des Schwefelmetalles auf die Weise, wie es S. 379. gezeigt worden ist. Das unterschweflichtsaure Salz wird nach

...nt, und die in ihren Eigenschaften
... sehr ähnlich ist, enthalten ist.
...wefelsäure und Unterschwefelsäure
...d soll die Menge jeder Säure be-
... es am besten, zwei verschiedene
...ndung zu untersuchen. In der ei-
... Menge der Schwefelsäure auf die
...ndem man zu der Auflösung der-
... eines Baryterdesalzes setzt, und
...der schwefelsauren Baryterde die
...indlichen Schwefelsäure berechnet.
... der Verbindung behandelt man mit
...nigswasser, mit salpetersaurem oder
..., um in derselben die Unterschwe-
...elsäure auf die Weise zu oxydiren,
...eben worden ist. Wenn dies gesche-
...lie Schwefelsäure durch ein Baryterde-
... die Menge derselben. Es ergiebt sich
...iede der beiden Mengen von Schwe-
... den beiden Versuchen erhalten worden
... der Schwefelsäure, die durch Oxyda-
...chwefelsäure entstanden ist, woraus sich
...ge der Unterschwefelsäure leicht berech-

...efelsaure Salze mit schweflichtsauren Sal-
... in einer Verbindung enthalten, so können
... der Säuren auf eine ähnliche Weise be-
...; es mufs nur zur Bestimmung der Schwe-
...uflösung vor der Fällung derselben durch
...ffsäure sauer gemacht werden.

...egen schwefelsaure Salze mit unterschwef-
...zen zusammen in einer Verbindung ent-
...nen die Säuren in diesen Salzen schwerer
...Veise ihrer Menge nach bestimmt werden,
...lengungen von schwefelsauren Salzen mit
...uren und schweflichtsauren Salzen gesche-

einer von den, S. 387., beschriebenen Methoden bestimmt. — Enthält die Verbindung noch eingemengtes kohlensaures Alkali, so bleibt dies mit dem unterschweflichtsauren Salz im Alkohol ungelöst zurück, während, wenn überschüssiges Kali- oder Natronhydrat zugegen ist, dies vom Alkohol aufgelöst wird.

Bestimmung der Mengen der Säuren des Schwefels, wenn einige derselben zusammen vorkommen. — Sind in einer Auflösung mehrere Säuren des Schwefels enthalten, und sollen die Quantitäten derselben bestimmt werden, so kann man auf verschiedene Weise verfahren. — Befinden sich in einer Flüssigkeit Schwefelsäure und Unterschwefelsäure, und zwar im ungebundenen Zustande, so bestimmt man die Menge einer jeden Säure am besten auf folgende Weise: Man setzt zur Flüssigkeit eine Auflösung von Baryterdehydrat im Ueberschufs, und berechnet aus dem Gewichte der gefällten schwefelsauren Baryterde, die während des Filtrirens gegen den Zutritt der Luft geschützt werden mufs, die Menge der darin befindlichen Schwefelsäure. Durch die abfiltrirte Flüssigkeit leitet man dann entweder einen Strom von Kohlensäuregas, und erwärmt sie nachher, um auf diese Weise die überschüssig hinzugesetzte Baryterde zu fällen; oder man verdampft die Auflösung langsam bis zur Trocknifs, wodurch die freie Baryterde mit Kohlensäure verbunden wird, und nachher bei der Behandlung mit Wasser ungelöst zurückbleibt. In beiden Fällen filtrirt man die kohlensaure Baryterde ab, und setzt zu der filtrirten Flüssigkeit so lange Schwefelsäure, als noch ein Niederschlag von schwefelsaurer Baryterde entsteht. Man bestimmt dann den Gehalt an Baryterde im gefällten schwefelsauren Salze, und berechnet daraus die Menge der Unterschwefelsäure, welche zur Sättigung derselben erforderlich ist. — Auf dieselbe Weise geschieht die Untersuchung, wenn in einer Flüssigkeit Schwefelsäure und die Verbindung des Aethers mit Schwefelsäure, die man

chwefelweinsäure nennt, und die in ihren Eigenschaften
er Unterschwefelsäure sehr ähnlich ist, enthalten ist.

Sind indessen Schwefelsäure und Unterschwefelsäure
n Basen gebunden, und soll die Menge jeder Säure be-
timmt werden, so ist es am besten, zwei verschiedene
Quantitäten der Verbindung zu untersuchen. In der ei-
en bestimmt man die Menge der Schwefelsäure auf die
ewöhnliche Weise, indem man zu der Auflösung der-
elben die Auflösung eines Baryterdesalzes setzt, und
us dem Gewichte der schwefelsauren Baryterde die
Menge der darin befindlichen Schwefelsäure berechnet.
Die andere Quantität der Verbindung behandelt man mit
alpetersäure, mit Königswasser, mit salpetersaurem oder
mit chlorsaurem Kali, um in derselben die Unterschwe-
elsäure zu Schwefelsäure auf die Weise zu oxydiren,
wie es oben angegeben worden ist. Wenn dies gesche-
en ist, fällt man die Schwefelsäure durch ein Baryterde-
alz und bestimmt die Menge derselben. Es ergiebt sich
us dem Unterschiede der beiden Mengen von Schwe-
elsäure, die in den beiden Versuchen erhalten worden
ind, die Menge der Schwefelsäure, die durch Oxyda-
ion der Unterschwefelsäure entstanden ist, woraus sich
ann die Menge der Unterschwefelsäure leicht berech-
en läfst.

Sind schwefelsaure Salze mit schweflichtsauren Sal-
en zusammen in einer Verbindung enthalten, so können
ie Quantitäten der Säuren auf eine ähnliche Weise be-
timmt werden; es mufs nur zur Bestimmung der Schwe-
elsäure die Auflösung vor der Fällung derselben durch
Chlorwasserstoffsäure sauer gemacht werden.

Sind hingegen schwefelsaure Salze mit unterschwef-
ichtsauren Salzen zusammen in einer Verbindung ent-
alten, so können die Säuren in diesen Salzen schwerer
uf ähnliche Weise ihrer Menge nach bestimmt werden,
wie dies bei Mengungen von schwefelsauren Salzen mit
nterschwefelsauren und schweflichtsauren Salzen gesche-

hen kann. Denn wird die Auflösung, wenn sie neu
ist, mit einer Auflösung von Chlorbaryum versetzt,
fällt mit der schwefelsauren Baryterde auch schwer
liche unterschweflichtsaure Baryterde nieder, welche
dessen durch vieles Wasser vollkommen von der sch
felsauren Baryterde getrennt werden kann. Eine
Säure zur Auflösung der unterschweflichtsauren Baryt
darf nicht hinzugesetzt werden, da diese die Säure
selben in Schwefel und in schweflichte Säure zerset

Eine leichtere Art, in Verbindungen von schw
sauren Salzen mit unterschweflichtsauren die Säure
bestimmen, ist folgende: Man setzt zu der Auflö
eine verdünnte Auflösung von salpetersaurem Silbero
und erwärmt sie damit so lange, bis die Zersetzung
unterschweflichten Säure erfolgt ist. Das abgeschie
Schwefelsilber wird entweder auf einem gewogenen
trum filtrirt, nach dem Trocknen seiner Menge nach
stimmt, und aus seinem Schwefelgehalt die Menge
unterschweflichten Säure berechnet, oder man oxydir
durch rauchende Salpetersäure, die frei von Chlorw
serstoffsäure sein mufs, bestimmt die Menge der du
Oxydation erhaltenen Schwefelsäure, und berechnet
aus die Menge der unterschweflichten Säure. Die v
Schwefelsilber abfiltrirte Flüssigkeit wird durch eine A
lösung von salpetersaurer Baryterde gefällt. Aus der
haltenen schwefelsauren Baryterde berechnet man
Gehalt der Schwefelsäure. Man zieht von der Me
derselben diejenige Quantität ab, die durch Oxydati
der unterschweflichten Säure entstanden ist, und der
Schwefelgehalt eben so grofs ist, wie der im erhalten
Schwefelsilber. Der Rest zeigt die Menge der Schw
felsäure an, die in der Verbindung im schwefelsau
Salz enthalten war.

## XXIII. Phosphor.

[illegible]stimmung der [illegible] — [illegible] re kann auf [illegible] [illegible] [illegible] [illegible] ist, [illegible] [illegible] [illegible] [illegible] keine Säure enthalten ist, die mit dem [illegible] z bildet, welches durch Glühen [illegible] verwandelt wird.

[illegible]ie quantitative Bestimmung der Phosphorsäure kann [illegible]och vermittelst metallischen Eisens auf die Weise [illegible]ben, wie die der Arseniksäure nach Berthier's [illegible]de, welche S. 306. ausführlich beschrieben ist. Diese [illegible]de hat den Vortheil, dafs sie in mehreren Fällen [illegible]andt werden kann, in welchen die Bestimmung der [illegible]horsäure vermittelst Bleioxyd nicht möglich ist: denn [illegible]üssigkeit kann, bei Anwendung der Methode von [illegible]hier, nicht blofs Salpetersäure, sondern auch Chlor-[illegible]stoffsäure, Schwefelsäure und selbst auch feuerbe-[illegible]ge Alkalien enthalten. Da die Phosphorsäure nicht [illegible]ie Arseniksäure vermittelst Schwefelwasserstoffgas [illegible]tativ bestimmt werden kann, so kann die Methode [illegible]erthier mehr Anwendung finden bei der Bestim-[illegible] der Phosphorsäure, als bei der der Arseniksäure. [illegible]wei Theile Phosphorsäure, die man in der Flüssig-[illegible]ermuthet, kann man etwas weniger als einen Theil

Ist die Phosphorsäure in
halten, so kann sie, weder
weniger wenn sie mit Erde
enthalten ist, als phosphorsau
die Weise bei quantitativen
dafs man zu der Auflösung,
moniak übersättigt hat, eine
rer Talkerde setzt, welche vo
Auflösung von Chlorwasserst
den ist, dafs Ammoniak in ih
vorbringt. Es fällt dann zwa
phorsäure phosphorsaure Amm
che aber nur bei einem Uebe
ren Salzen unlöslich ist, und
schusse des Talkerdesalzes sicl
det. So zweckmäfsig daher d
Auflösung eines phosphorsaur
satze von Ammoniak die Talk
men (S. 33.), so darf umgek
Bestimmung der Phosphorsäure
denn die Resultate, welche m
nen sich sehr von der Wahrhei
erdesalz sich gut dazu eignet

verbunden. Am genauesten findet man bei der Untersuchung phosphorsaurer Verbindungen die Menge der Phosphorsäure dadurch, daſs man in einer gewogenen Menge der Verbindung nur die Menge der Basen, oder der mit der Phosphorsäure verbundenen Substanzen bestimmt, und den Verlust als den Gehalt an Phosphorsäure ansieht.

**Bestimmung der phosphorichten und der unterphosphorichten Säure.** — Auf eine ähnliche Weise, wie die Phosphorsäure, kann die phosphorichte und unterphosphorichte Säure in einer Flüssigkeit quantitativ bestimmt werden. Man setzt zu der Auflösung eine gewogene Menge Bleioxyd, und zugleich auch so viel Salpetersäure, als erforderlich ist, um die phosphorichte oder die unterphosphorichte Säure höher zu oxydiren. Wenn man darauf das Ganze durch Abdampfen bis zu einem sehr geringen Volumen gebracht hat, spült man es in einen kleinen gewogenen Platintiegel hinein, und dampft es in diesem bis zur Trockniſs ab; die trockene Masse glüht man dann, und bestimmt das Gewicht derselben. Der Rückstand besteht aus Phosphorsäure und Bleioxyd. Zieht man vom Gewichte desselben das des angewandten Bleioxyds ab, so erfährt man die darin befindliche Menge Phosphorsäure. Aus dem Gewichte der Phosphorsäure berechnet man dann die Menge der phosphorichten oder unterphosphorichten Säure.

Die phosphorichte oder die unterphosphorichte Säure wird vorzüglich erst durch das gebildete salpetersaure Bleioxyd beim Glühen des Rückstandes vollständig oxydirt. Beim Glühen muſs man vorsichtig sein, da die Masse sich dabei aufbläht, wodurch leicht ein Verlust verursacht wird. Auch wenn man eine zu groſse Menge Bleioxyd angewandt hat, kann beim unvorsichtigen Erhitzen ein Verlust entstehen, weil sich dann zu viel salpetersaures Bleioxyd gebildet hat, welches, ehe es zersetzt wird, stark decrepitirt.

Die phosphorichte und die unterphosphorichte Säure

Trennung der Phosphorsäure von den Oxy-
des Antimons, des Zinnes, des Goldes, des
ksilbers, des Silbers, des Kupfers, des
nuths, des Bleies und des Cadmiums. — Ist
horsäure mit diesen Oxyden verbunden, so löst man
bgewogene Menge der Verbindung in einer Säure
vozu man in den meisten Fällen, nur nicht wenn
yd oder Silberoxyd zugegen sind, am besten Chlor-
stoffsäure nimmt; die Auflösung verdünnt man dann
asser, und fällt das Oxyd durch einen Strom von
felwasserstoffgas. Das erhaltene Schwefelmetall be-
t man auf die Weise, wie es früher angegeben ist,
estimmt die Menge des Oxyds. Der Gehalt an
horsäure ergiebt sich dann am besten aus dem Ver-
onst kann derselbe auch, nach vollständiger Entfer-
jeder Spur von Schwefelwasserstoff, vermittelst Ei-
estimmt werden.

Venn Phosphorsäure mit Silberoxyd oder Bleioxyd
nden ist, so kann man auf eine andere Weise ver-
. Man löst dann die Verbindung nur in Salpeter-
auf, und fällt aus der Auflösung, wenn Silberoxyd
nosphorsäure verbunden ist, das Silberoxyd durch
wasserstoffsäure. Aus dem erhaltenen Chlorsilber
net man die Menge des Silberoxyds, woraus sich
die der Phosphorsäure ergiebt, wenn man dieselbe
noch vermittelst Eisens bestimmen will.

st in der salpetersauren Auflösung Bleioxyd, so fällt
lies durch Schwefelsäure, und setzt zu der Auflö-
Alkohol; es scheidet sich dann das schwefelsaure
yd vollständig aus, da es in einer spirituösen Auf-
ganz unauflöslich ist. Man süfst dasselbe mit
geist aus. Aus dem Gewichte des erhaltenen schwe-
ren Bleioxyds berechnet man die Menge des Blei-
, woraus sich die der Phosphorsäure durch den Ver-
rgiebt.

Trennung der Phosphorsäure von der Ar-

senikṡäure und den genannten Oxyden. — Besteht eine zu untersuchende Substanz aus Phosphorsäure, aus Arseniksäure und einem der genannten Metalloxyde, die sich aus einer sauren Auflösung durch Schwefelwasserstoffgas vollständig fällen lassen, — Verbindungen, die in der Natur vorkommen, und in welchen sich die Phosphorsäure und die Arseniksäure, da sie isomorph sind, in den verschiedenartigsten Verhältnissen vertauschen können, — so kann die Analyse nach zwei verschiedenen Methoden geschehen. Die Verbindung wird durch eine Säure aufgelöst, wozu sich in den meisten Fällen Chlorwasserstoffsäure, in einigen Fällen Salpetersäure am besten eignet. Nach der einen Methode verdünnt man die Auflösung mit einer hinreichenden Menge Wasser, und fällt durch Schwefelwasserstoffgas das Metalloxyd und die Arseniksäure als Schwefelmetalle. Das Schwefelarsenik und das Schwefelmetall trennt man darauf von einander und bestimmt daraus den Gehalt an Arseniksäure und an Metalloxyd. Nach der anderen Methode übersättigt man die saure Auflösung mit Ammoniak, und setzt eine hinreichende Menge Schwefelwasserstoff-Ammoniak hinzu, um blofs das Metalloxyd als Schwefelmetall niederzuschlagen; aus der hiervon abfiltrirten Flüssigkeit fällt man dann durch verdünnte Chlorwasserstoffsäure oder Essigsäure das Schwefelarsenik. In diesem Falle dürfen die Oxyde des Antimons und des Zinnes nicht in der Substanz enthalten sein, weil sich die Schwefelverbindungen beider Metalle, wie das Schwefelarsenik, in einem Ueberschusse des Schwefelwasserstoff-Ammoniaks auflösen. Da schon früher an den gehörigen Orten alle Vorsichtsmaafsregeln angegeben sind, die bei Untersuchungen dieser Art nicht versäumt werden dürfen, so kann die Beschreibung derselben hier übergangen werden. Wenn man nun die Menge der Arseniksäure und die des Metalloxyds gefunden hat, berechnet man die Menge der Phosphorsäure, welche weder durch Schwefelwasserstoffgas, noch durch

Schwefelwasserstoff-Ammoniak verändert wird, aus dem Verluste. — Besteht eine zu untersuchende Verbindung aus Phosphorsäure, aus arsenichter Säure und einem der genannten Metalloxyde, so ist der Gang der Untersuchung der nämliche.

**Trennung der Phosphorsäure von den Oxyden des Kobalts, des Zinks, des Eisens und des Mangans.** — Ist Phosphorsäure mit diesen Oxyden verbunden, so analysirt man eine solche Verbindung am besten auf folgende Weise: Man löst eine gewogene Menge davon in einer Säure, wozu Chlorwasserstoffsäure sich am besten eignet, auf, übersättigt die Auflösung mit Ammoniak, und fällt dann die Metalloxyde durch Schwefelwasserstoff-Ammoniak als Schwefelmetalle. Wenn man die chlorwasserstoffsaure Auflösung dieser phosphorsauren Metalloxyde mit Ammoniak sättigt, wird anfangs die phosphorsaure Verbindung gefällt, doch löst sie sich in einigen Fällen im Ueberschusse des Ammoniaks wieder auf; indessen wenn auch die phosphorsaure Verbindung gefällt bleibt, so wird sie doch durch Digestion mit Schwefelwasserstoff-Ammoniak vollständig zersetzt, so daſs das abgeschiedene Schwefelmetall ganz frei von Phosphorsäure ist. Man bestimmt aus dem erhaltenen Schwefelmetall die Menge des Metalloxyds, die sich in der Verbindung befand, nach Methoden, die im Vorhergehenden angegeben sind, und findet dann den Gehalt an Phosphorsäure durch den Verlust. — Auf dieselbe Weise können auch die Verbindungen der Phosphorsäure mit den Oxyden des Cadmiums, des Bleies, des Wismuths, des Kupfers, des Silbers und des Quecksilbers untersucht werden; es würde jedoch unzweckmäſsig sein, die Verbindungen der Phosphorsäure mit dem Bleioxyde und dem Silberoxyde auf diese Weise zu analysiren, da die früher angeführten [Meth]oden, wonach diese Verbindungen quantitativ be[stim]mt werden, einfacher sind.

**Trennung der Phosphorsäure von den Oxy-**

Schwefelwasserstoff-Ammoniak verändert wird, aus dem Verluste. — Besteht eine zu untersuchende Verbindung aus Phosphorsäure, aus arsenichter Säure und einem der genannten Metalloxyde, so ist der Gang der Untersuchung der nämliche.

Trennung der Phosphorsäure von den Oxyden des Kobalts, des Zinks, des Eisens und des Mangans. — Ist Phosphorsäure mit diesen Oxyden verbunden, so analysirt man eine solche Verbindung am besten auf folgende Weise: Man löst eine gewogene Menge davon in einer Säure, wozu Chlorwasserstoffsäure sich am besten eignet, auf, übersättigt die Auflösung mit Ammoniak, und fällt dann die Metalloxyde durch Schwefelwasserstoff-Ammoniak als Schwefelmetalle. Wenn man die chlorwasserstoffsaure Auflösung dieser phosphorsauren Metalloxyde mit Ammoniak sättigt, wird anfangs die phosphorsaure Verbindung gefällt, doch löst sie sich in einigen Fällen im Ueberschusse des Ammoniaks wieder auf; indessen wenn auch die phosphorsaure Verbindung gefällt bleibt, so wird sie doch durch Digestion mit Schwefelwasserstoff-Ammoniak vollständig zersetzt, so daſs das abgeschiedene Schwefelmetall ganz frei von Phosphorsäure ist. Man bestimmt aus dem erhaltenen Schwefelmetall die Menge des Metalloxyds, die sich in der Verbindung befand, nach Methoden, die im Vorhergehenden angegeben sind, und findet dann den Gehalt an Phosphorsäure durch den Verlust. — Auf dieselbe Weise können auch die Verbindungen der Phosphorsäure mit den Oxyden des Cadmiums, des Bleies, des Wismuths, des Kupfers, des Silbers und des Quecksilbers untersucht werden; es würde jedoch unzweckmäſsig sein, die Verbindungen der Phosphorsäure mit dem Bleioxyde und dem Silberoxyde auf diese Weise zu analysiren, da die früher angeführten Methoden, wonach diese Verbindungen quantitativ bestimmt werden, einfacher sind.

Trennung der Phosphorsäure von den Oxy-

den des Urans und des Nickels. — Die Verbindungen der Phosphorsäure mit den Metalloxyden, die sich weder aus einer sauren Auflösung durch Schwefelwasserstoffgas, noch gut aus einer ammoniakalischen durch Schwefelwasserstoff-Ammoniak fällen lassen, wie die Oxyde des Urans und des Nickels, sind schwieriger zu untersuchen. Man könnte die Verbindung des Nickeloxyds mit der Phosphorsäure wohl in Chlorwasserstoffsäure auflösen, und die Auflösung mit Ammoniak sättigen, um durch Schwefelwasserstoff-Ammoniak das Nickeloxyd als Schwefelnickel zu fällen; doch hat diese Operation, wie schon S. 129. erwähnt worden ist, ihre Schwierigkeiten. Auch bei den Verbindungen der Phosphorsäure mit dem Uranoxyde kann diese Methode nicht gut angewandt werden. Um daher die Menge dieser Metalloxyde in einer solchen Verbindung zu bestimmen, verfährt man auf folgende Weise: Man mengt eine gewogene Quantität davon mit ungefähr dem Dreifachen des Gewichts an trocknem kohlensauren Kali oder kohlensauren Natron in einem grofsen Platintiegel zusammen, und glüht sie damit. Die geglühte Masse behandelt man alsdann mit Wasser, worin sich das entstandene phosphorsaure und das überschüssig zugesetzte kohlensaure Alkali auflöst, während die Metalloxyde ungelöst zurückbleiben. Man süfst diese mit Wasser aus, und bestimmt das Gewicht derselben. Die Menge der Phosphorsäure, die mit den Metalloxyden verbunden war, ergiebt sich dann aus dem Verluste. — Man mufs immer die ungelöst zurückgebliebenen Metalloxyde in Chlorwasserstoffsäure auflösen und wiederum fällen, weil sie gewöhnlich nicht unbeträchtliche Mengen von Alkali enthalten, die durch Auswaschen nicht davon zu trennen sind; dies ist besonders der Fall, wenn man Uranoxyd auf diese Weise von der Phosphorsäure getrennt hat. Das Uran bleibt in Verbindung mit dem Alkali als Uranoxyd-Kali oder Natron zurück; man mufs es in Chlorwasserstoffsäure auflösen und durch Ammo-

niak fällen. Der Niederschlag wird mit einer Auflösung von Chlorwasserstoff-Ammoniak gewaschen, darauf geglüht, und nach dem Glühen gewogen. — Berzelius hat sich dieser Methode bedient, um in dem Uranit, einer in der Natur vorkommenden Verbindung, die Phosphorsäure von dem Uranoxyde zu trennen.

Die Trennung der Phosphorsäure von Metalloxyden kann überhaupt bei mehreren phosphorsauren Metalloxyden durch Schmelzen mit einem Ueberschusse von kohlensaurem Alkali bewirkt werden, wenn die Metalloxyde in kohlensaurem und auch in reinem Alkali vollkommen unauflöslich sind. Sie ist z. B. auch anwendbar, wenn Phosphorsäure von den Oxyden des Eisens, des Zinks, des Kobalts, des Kupfers und einiger anderen Metalle getrennt werden soll. Die Methode hat noch den Vortheil, dafs die Phosphorsäure in der alkalischen Auflösung, nachdem dieselbe durch eine Säure übersättigt worden ist, vermittelst Eisens bestimmt werden kann. Besser ist es indessen in den meisten Fällen, die Metalloxyde durch Schwefelwasserstoffgas, oder durch Schwefelwasserstoff-Ammoniak zu fällen, da diese Methode der Trennung sicherer und mit weniger Schwierigkeiten verknüpft ist.

Trennung der Phosphorsäure von den Oxyden des Chroms. — Diese Trennung ist mit Schwierigkeiten verbunden. In einer neutralen verdünnten Auflösung trennt man die Phosphorsäure von der Chromsäure vermittelst einer Auflösung von Chlorcalcium, von welcher nur die Phosphorsäure als phosphorsaure Kalkerde, nicht aber die Chromsäure gefällt wird. Die phosphorsaure Kalkerde wird abfiltrirt, ausgesüfst, geglüht und ihrem Gewichte nach bestimmt. In den meisten Fällen ist sie neutrale phosphorsaure Kalkerde, und der Gehalt an Phosphorsäure kann aus dem Gewichte derselben berechnet werden. Besser ist es indessen, den Gehalt an Phosphorsäure in ihr noch zu bestimmen, was nothwendig ist,

wenn die Auflösung, aus welcher sie gefällt worden ist, nicht neutral, sondern sauer war, und deshalb durch Ammoniak neutralisirt werden mufste. Die Methode, nach welcher man den Gehalt der Phosphorsäure in der phosphorsauren Kalkerde bestimmt, wird weiter unten angegeben werden.

Eine saure Auflösung, in welcher die Phosphorsäure von der Chromsäure getrennt werden soll, wird mit Ammoniak gesättigt, und dann mit einer Auflösung von Chlorcalcium versetzt. Hat man sie mit Ammoniak etwas übersättigt, so mufs die phosphorsaure Kalkerde rasch, un gegen den Zutritt der Luft geschützt, filtrirt werden, da mit sie nicht durch kohlensaure Kalkerde verunreini werde. — Ist die Auflösung alkalisch, und enthält s kohlensaures Alkali, so mufs sie mit Salpetersäure übe sättigt und längere Zeit, am besten 24 Stunden, an ein mäfsig erwärmten Ort gestellt werden, damit alle fr Kohlensäure vollständig entweiche. Man sättigt sie da auf mit Ammoniak, und versetzt sie mit einer Auflösu von Chlorcalcium.

Die von der phosphorsauren Kalkerde abfiltrirte Flü sigkeit dampft man bis zur Trocknifs ab, und glüht d trockene Masse, wenn sie ammoniakalische Salze enthä Den Rückstand mengt man mit kohlensaurem und salp tersaurem Alkali, und behandelt die geschmolzene Mass wie es oben, S. 298., angeführt worden ist.

Die Trennung des Chromoxyds von der Phospho säure würde auf die Weise statt finden können, dafs man durch Schmelzen mit Kalihydrat und salpetersaurem Kali das Chromoxyd in der Verbindung in Chromsäure verwandelt, und die Trennung desselben von der Phosphorsäure auf die so eben angeführte Methode bewerkstelligt. Die Trennung des Chromoxyds von der Phosphorsäure würde vermittelst Glühen mit kohlensaurem Kali oder Natron auf dieselbe Weise statt finden können, wie die des Nickeloxyds, des Uranoxyds und anderer Oxyde, die in Auflösungen von kohlensauren Alkalien unlöslich sind,

enn das Glühen beim Ausschlufs der Luft geschehen
innte, durch welche ein Theil des Chromoxyds in Chrom-
ure verwandelt wird, welche sich bei der nachherigen
ehandlung der geglühten Masse mit Wasser mit dem
osphorsauren Alkali auflösen würde.

Trennung des Phosphors von den Metal-
en. — Die Verbindungen des Phosphors mit solchen
letallen, die sich aus ihren Auflösungen durch Schwe-
elwasserstoffgas, oder durch Schwefelwasserstoff-Ammo-
iak fällen lassen, übergiefst man mit Salpetersäure oder
Königswasser, und erwärmt sie damit; sie lösen sich dann
ollkommen, selbst wenn sie auch viel Phosphor enthal-
en, ohne Rückstand von Phosphor auf. Die Auflösung
ird auf dieselbe Weise behandelt, wie die saure Auf-
ösung eines phosphorsauren Metalloxyds. Es giebt indes-
en nur wenige Metalle, die sich mit dem Phosphor zu
hosphormetallen verbinden. Vorzüglich sind dies nur
upfer, Chrom, Eisen, Nickel und Kobalt, doch können
iese sich in vielen Verhältnissen mit dem Phosphor ver-
inigen. — Von Chlorwasserstoffsäure werden die Phos-
horverbindungen der Metalle, die mit Hülfe einer Säure
as Wasser zersetzen, wie Eisen, Nickel und Kobalt, gar
icht, auch nicht in der Wärme angegriffen.

Die Verbindungen des Phosphors mit den genannten
Metallen können auch sehr gut auf eine ähnliche Weise,
wie die des Arseniks von denselben, durch Schmelzen im
gepulverten Zustande mit salpetersaurem und kohlensau-
rem Alkali zersetzt werden (S. 314.).

Trennung der Phosphorsäure von der Yt-
tererde. — Die Trennung der Phosphorsäure von den
icht alkalischen Erden ist oft mit aufserordentlichen
chwierigkeiten verbunden. Die Phosphorsäure bildet
it ihnen Verbindungen, die den reinen Erden so ähn-
ch sind, dafs selbst die ausgezeichnetsten Chemiker bei
uantitativen Analysen einen sehr bedeutenden Gehalt an
hosphorsäure oft ganz übersehen haben.

Mit der Yttererde bildet die Phosphorsäure eine Ver-

bindung, die in der Natur vorkommt; um beide von ei
ander zu trennen, schmilzt man, nach Berzelius (Po
gendorff's Annalen, Bd. III. S. 204.), die Verbindu
mit kohlensaurem Natron zusammen. Die geschmolze
Masse behandelt man dann mit Wasser; in diesem l
sich phosphorsaures und kohlensaures Natron auf, w
rend Yttererde zurückbleibt.

Trennung der Phosphorsäure von der Th
erde. — Ganz besonders schwierig ist es, die Phosph
säure von der Thonerde zu trennen. Die phosphorsa
Thonerde verhält sich gegen reine Kaliauflösung u
fähr so, wie reine Thonerde. Auch durch Schmel
mit kohlensaurem Natron kann die Phosphorsäure
der Thonerde nicht getrennt werden, da die phosp
saure Thonerde in einer concentrirten Auflösung von k
lensaurem Natron auflöslich ist.

Nach Berzelius (*Annales de Chimie et de P
sique, T. XII. pag.* 15.) geschieht die Analyse di
Verbindung auf folgende Weise: Zuerst wird die nöt
Menge davon fein gepulvert und gewogen; darauf
sie mit höchst fein gepulverter reiner Kieselsäure und
kohlensaurem Natron in einem Platintiegel gemengt,
während einer halben Stunde der Rothglühhitze au
setzt. Besteht die Verbindung vorzüglich nur aus Pl
phorsäure und Thonerde, so macht man das Gemenge
dafs es aus zwei Theilen der Verbindung, $1\frac{1}{2}$ The
Kieselsäure und ungefähr 6 Theilen kohlensauren Natr
besteht. Die Kieselsäure, die man bei der Analyse k
selsaurer Substanzen erhalten hat, pafst hierzu am best
in Ermangelung derselben kann man jedoch eben so
fein geschlämmten Bergkrystall nehmen. Die geglü
Masse digerirt man mit Wasser, filtrirt das Ungelöste
und süfst es mit Wasser aus. In der Auflösung befin
sich die ganze Menge der Phosphorsäure als phosph
saures Natron und das überschüssig hinzugesetzte kohl
saure Natron. Der Rückstand besteht aus Kieselsäu

bunden mit Thonerde und Natron. Eine kleine Quan-
t von kieselsaurem Natron hat sich noch mit aufge-
; um diese zu fällen, setzt man zu der Auflösung et-
kohlensaures Ammoniak, und läfst sie damit digeri-
. Den so erhaltenen kleinen Niederschlag vereinigt
mit der durch Wasser nicht gelösten Masse. Diese
rgiefst man dann mit Chlorwasserstoffsäure, und dampft
Ganze in einer Platinschale oder Porcellanschale bis
vollkommenen Trocknifs ab, wodurch die Kieselsäure
öslich wird. Die trockene Masse befeuchtet man nun
chförmig mit Chlorwasserstoffsäure, und übergiefst sie
h einiger Zeit mit Wasser. Es bleibt dann die ganze
nge der angewandten Kieselsäure ungelöst zurück; die
onerde hat sich aufgelöst und wird aus der abfiltrir-
Flüssigkeit durch kohlensaures Ammoniak gefällt. Sind
ch andere Basen zugegen, so haben sich diese neben
Thonerde aufgelöst. Die Menge der Phosphorsäure
stimmt man gewöhnlich durch den Verlust, wenn sich
der Verbindung keine andere Säure neben derselben
findet, die mit Natron ein auflösliches Salz bildet. Will
n indessen den Gehalt an Phosphorsäure so genau, wie
sich thun läfst, unmittelbar bestimmen, so mufs man
thoden anwenden, die weiter unten werden beschrie-
n werden.

Die Methode, deren sich Fuchs bedient, um Phos-
orsäure von Thonerde zu trennen (Schweigger's
rb., Th. XXIV. S. 127.), ist folgende: Man löst die
wogene Verbindung in einer Auflösung von reinem Kali
, und setzt zu dieser Auflösung eine Auflösung von
selsaurem Kali (sogenannte Kieselfeuchtigkeit) hinzu.
n erhält eine dicke schleimartige Masse, die man mit
sser verdünnt, und darauf bis zum Sieden erhitzt;
rauf setzt sich ein starker Niederschlag ab, welcher
kieselsaurem Thonerde-Kali besteht. Diesen Nie-
rschlag behandelt man mit Chlorwasserstoffsäure, und
mpft darauf die aus Kieselsäure entstandene Gallerte

bis zur Trocknifs ab; die Kieselsäure wird dann auf dieselbe Weise abgeschieden, wie bei der Methode von Berzelius. Aus der von der Kieselsäure abfiltrirten Flüssigkeit fällt man die Thonerde. — Die vom kieselsauren Thonerde-Kali abfiltrirte Flüssigkeit enthält die ganze Menge der Phosphorsäure, die in der Verbindung enthalten ist.

Trennung der Phosphorsäure von der Talkerde. — Die Trennung der Phosphorsäure von der Talkerde geschieht auf die Weise, dafs man die Verbindung mit kohlensaurem Kali oder Natron glüht, und die geglühte Masse mit Wasser behandelt, welches phosphorsaures und überschüssiges kohlensaures Alkali auflöst, und die Talkerde ungelöst zurückläfst.

Trennung der Phosphorsäure von der Kalkerde, der Strontianerde und der Baryterde. — Die Trennung der Phosphorsäure von diesen Erden ist mit keinen Schwierigkeiten verbunden und giebt sehr genaue Resultate. Man löst eine gewogene Menge der Verbindung in einer Säure, am besten in Chlorwasserstoffsäure auf. Wenn die Phosphorsäure nur mit Baryterde verbunden ist, verdünnt man die saure Auflösung mit Wasser, und fällt aus ihr durch hinzugesetzte Schwefelsäure die Baryterde; aus dem Gewichte der erhaltenen schwefelsauren Baryterde berechnet man dann den Gehalt an Baryterde. Die Menge der Phosphorsäure ergiebt sich auf diese Weise aus dem Verluste.

Wenn hingegen die Phosphorsäure mit Strontianerde oder Kalkerde verbunden ist, setzt man zu der chlorwasserstoffsauren Auflösung Spiritus, und fällt dann durch Schwefelsäure die Erden als schwefelsaure Salze. Diese sind in Spiritus ganz unauflöslich, und werden daher vollkommen aus der Auflösung gefällt; man süfst sie noch mit Spiritus aus, und glüht sie dann. Nach dem Glühen bestimmt man das Gewicht derselben, woraus man dann den Gehalt an Strontianerde oder Kalkerde berechnet.

Die Menge der Phosphorsäure wird durch den Verlust bestimmt.

Die sauren Verbindungen der Phosphorsäure mit den genannten Erden sind im geglühten Zustande in Chlorwasserstoffsäure unauflöslich. Sie können zersetzt werden, wenn man sie im gepulverten Zustande in einer Platinschale mit concentrirter Schwefelsäure siedet und ziemlich lange im Sieden erhält; doch mufs dasselbe nicht so lange fortgesetzt werden, bis alle Schwefelsäure verraucht ist. Uebergiefst man nach dem Erkalten die zersetzte Masse vorsichtig mit Wasser, so löst sich darin die entstandene schwefelsaure Erde nicht auf, wenn sie Baryterde ist. Ist Strontianerde oder Kalkerde vorhanden, so wird die durch Schwefelsäure zersetzte Masse mit Spiritus übergossen, und die darin unlösliche schwefelsaure Verbindung damit ausgesüfst. Es ist oben schon angeführt worden, dafs die Verbindungen der Phosphorsäure mit dem Bleioxyd auf eine ganz ähnliche Weise untersucht werden können.

Die Verbindungen der Phosphorsäure mit den alkalischen Erden können auch auf die Weise untersucht werden, dafs man eine gewogene Menge derselben mit dem dreifachen Gewicht an kohlensaurem Natron oder Kali im Platintiegel schmilzt. Die geschmolzene Masse wird mit Wasser behandelt, welches die Erde im kohlensauren Zustande und frei von Phosphorsäure zurückläfst. Die Auflösung besteht aus phosphorsaurem und überschüssigem kohlensauren Alkali.

Trennung der Phosphorsäure vom Kali und Natron. — Wenn die Phosphorsäure mit diesen beiden Alkalien verbunden ist, geschieht die quantitative Bestimmung derselben, nach Mitscherlich (*Annales de Chimie et de Physique, T. XIX. pag.* 369.), am besten auf die Weise, dafs man die Menge der Base bestimmt und den Gehalt an Phosphorsäure durch den Verlust findet. Man löst eine gewogene Quantität der phosphor-

sauren Verbindung in Wasser auf, und setzt zu d
sigkeit eine Auflösung von essigsaurem Bleioxyd i
schusse. Die Phosphorsäure verbindet sich dann
Bleioxyd, und wird völlig gefällt, selbst wenn
lysirte Verbindung eine saure phosphorsaure ist
Fällung fast ganz unlöslich in Essigsäure ist.
standene Niederschlag wird abfiltrirt. Aus der
ten Flüssigkeit könnte man das überschüssig hinz
Bleioxyd durch einen Strom von Schwefelwass
als Schwefelblei fällen, doch ist es besser und
niger Umständen verknüpft, zu der Flüssigkeit
lösung von kohlensaurem Ammoniak zu setzen,
auf das Ganze zu erwärmen; das überschüssig z
Bleioxyd wird dann als kohlensaures Salz gefä
hiervon abfiltrirte Flüssigkeit dampft man bis zu
nifs ab und glüht den Rückstand. Hierauf besti
das Gewicht des erhaltenen kohlensauren Alkali
dies nicht mit grofser Genauigkeit geschehen ka
z. B. beim kohlensauren Kali, behandelt man es m
wasserstoffsäure oder Schwefelsäure, und berec
dem Gewichte des Chlormetalles oder des schwe
Salzes den Alkaligehalt der phosphorsauren Ver
Die Menge der Phosphorsäure ergiebt sich da
den Verlust.

Zur Fällung der Phosphorsäure kann man
essigsauren Bleioxyds nicht mit gleichem Erfolge
lösung von Chlorbaryum anwenden. Die phosp
Baryterde ist nicht ganz unlöslich in Wasser; a
die Löslichkeit derselben bedeutend vermehrt, w
zu untersuchende phosphorsaure Verbindung ei
Salz ist, und deshalb Ammoniak zur Auflösung
ben gesetzt werden mufs. Die überschüssig zu
Baryterde kann nicht so gut durch kohlensaures
niak, wie durch Schwefelsäure fortgeschafft werd
man sie durch Schwefelsäure, und hat man vor
moniak zu der Auflösung des phosphorsauren Sal

zugefügt, so entsteht zugleich schwefelsaures Ammoniak, welches man von einem feuerbeständigen schwefelsauren alkalischen Salze durch Glühen nicht gut forttreiben kann, ohne einen Verlust zu verursachen.

Die neutralen Verbindungen der Phosphorsäure mit dem Kali und Natron können, wenn sie bis zum Glühen erhitzt worden sind, auf eine leichtere Weise untersucht werden; man versetzt die Auflösung derselben mit salpetersaurer Silberoxydauflösung. Man erhält dadurch einen weifsen Niederschlag von neutralem phosphorsauren Silberoxyd, der nach dem Filtriren und Trocknen wie Chlorsilber geschmolzen (S. 166.) und seinem Gewichte nach bestimmt werden kann, aus welchem man das der Phosphorsäure berechnet. Man kann ihn auch nach dem Schmelzen durch Salpetersäure zerlegen, und in der Auflösung das Silberoxyd durch Chlorwasserstoffsäure als Chlorsilber fällen und bestimmen, wodurch man sicherer noch den Gehalt an Phosphorsäure findet (S. 401.). — In der vom phosphorsauren Silberoxyd abfiltrirten Flüssigkeit wird zuerst das überschüssig zugesetzte Silberoxyd vermittelst Chlorwasserstoffsäure als Chlorsilber gefällt, und darauf das Alkali in der Auflösung, welche Salpetersäure und Chlorwasserstoffsäure enthält, nach Methoden bestimmt, die im Vorhergehenden angegeben sind.

Es ist indessen nicht möglich, auf die angeführte Art die ungeglühten Salze der Phosphorsäure mit dem Kali und Natron, deren Auflösungen mit salpetersaurer Silberoxydauflösung einen gelben Niederschlag von basisch phosphorsaurem Silberoxyd geben, zu untersuchen. Nach der Fällung, vermittelst des Silbersalzes, bleibt eine nicht unbedeutende Menge von Phosphorsäure in der vom basisch phosphorsauren Silberoxyd abfiltrirten Flüssigkeit zurück.

Trennung der Phosphorsäure vom Lithion. — Besondere Schwierigkeiten finden bei der Trennung des Lithions von der Phosphorsäure statt, vorzüglich dann,

wenn Natron noch zugegen ist. **Berzelius** (Poggen
dorff's Annalen, Bd. IV. S. 247.) hat sich folgende
Methode bedient, um diese Verbindungen zu zerlegen
Eine gewogene Quantität der Verbindung wird mit de
doppelten Menge kohlensaurer Kalkerde in einem Plati
tiegel gemengt und zusammengeschmolzen; die geschmo
zene Masse wird mit der gehörigen Sorgfalt zu Pulv
gerieben und mit Wasser ausgekocht. Die Flüssigke
enthält dann Kalkerde und die ganze Menge der Alk
lien im kohlensauren Zustande, während phosphorsau
Kalkerde ungelöst zurückbleibt. Es wird nun die Flü
sigkeit mit Oxalsäure gesättigt, die oxalsaure Kalker
abfiltrirt, die abfiltrirte Flüssigkeit bis zur Trocknifs ve
dunstet, und die trockene Masse geglüht. Das so erha
tene kohlensaure Alkali wird geglüht und gewogen.

**Trennung der Phosphorsäure von mehr
ren Basen in zusammengesetzten Verbindu
gen.** — Die Untersuchung der phosphorsauren Verbi
dungen wird schwierig, wenn sie mehrere Basen zuglei
enthalten, die sich nicht alle aus sauren oder neutral
Lösungen durch Schwefelwasserstoffgas, oder durch Schw
felwasserstoff-Ammoniak als Schwefelmetalle fällen lasse
z. B. wenn Phosphorsäure mit einem Metalloxyd und z
gleich mit einer Erde verbunden ist. Die Untersuchu
geschieht dann auf folgende Weise: Man glüht eine g
wogene Menge der Verbindung mit kohlensaurem Ka
oder Natron, und behandelt die geglühte Masse mit Wa
ser. In den meisten Fällen löst dies nur das überschü
sig hinzugesetzte kohlensaure Alkali und das entstanden
phosphorsaure Alkali auf. Die Basen, mit denen di
Phosphorsäure vorher verbunden war, bleiben ungelö
zurück; man löst sie in Chlorwasserstoffsäure auf, u
trennt sie nach Methoden, die schon früher angegeb
worden sind.

Von allen Methoden, die Basen in phosphorsaure
Verbindungen zu bestimmen, ist unstreitig diese die alle

eckmäſsigste. Sie läſst sich, wie schon angeführt wor-
n ist, bei der Analyse aller einfachen und zusammenge-
zten phosphorsauren Verbindungen anwenden, deren
sen nicht durch kohlensaures Alkali gelöst werden; also
i der der Verbindungen der alkalischen Erden und der
isten Metalloxyde mit Phosphorsäure. Sie läſst sich
ht, wie schon oben erwähnt worden ist, wenn phosphor-
ire Thonerde zugegen ist, anwenden. — Die Bestim-
ng der Phosphorsäure in der wäſsrigen Auflösung ge-
ieht, wie es weiter unten wird angeführt werden.

Um in Verbindungen, die phosphorsaure Kalkerde
l phosphorsaures Eisenoxydul oder Eisenoxyd enthal-
, die Basen von einander zu trennen, kann man sich
ser der erwähnten Methode noch einer andern bedie-
. Berzelius bedient sich (Jahresbericht 1822, S. 121.)
er Methode, die zuerst Herschel (*Edinburgh Phil.
urn., T. VI. pag.* 300.) zur Scheidung des Eisenoxyds
anderen Oxyden vorgeschlagen hat. Man löst die
rbindung in einer Säure auf, und oxydirt das Eisen,
nn es als Oxydul vorhanden ist, durch Salpetersäure,
r durch Chlorgas zu Eisenoxyd. Darauf sättigt man
Flüssigkeit mit einer Auflösung von kohlensaurem
moniak so genau wie möglich, oder vielmehr so, daſs
e Fällung sich zu zeigen anfängt, und kocht sie dann;
rdurch wird das Eisenoxyd gefällt, während die phos-
rsaure Kalkerde aufgelöst bleibt. Diese Methode grün-
sich darauf, daſs die neutralen Eisenoxydsalze durch
chen aus ihren Auflösungen gefällt werden. Da aber
rch die kleine Menge von freier Säure noch etwas
senoxyd aufgelöst bleiben kann, so muſs man zu der
filtrirten Flüssigkeit noch etwas Alkali setzen, und sie
ch einmal kochen, bis sie so wenig sauer geworden
daſs darin kein Eisenoxyd mehr aufgelöst sein kann.
s gefällte Eisenoxyd löst man, da es immer Phosphor-
ire enthält, noch einmal in Chlorwasserstoffsäure auf;
e Auflösung sättigt man mit Ammoniak, und fällt durch

Schwefelwasserstoff-Ammoniak das Eisenoxyd als Schwe
feleisen. Die Flüssigkeit, worin die Kalkerde aufgelö
ist, concentrirt man durch Abdampfen; darauf fällt ma
die Kalkerde durch Schwefelsäure und Alkohol.

Bei der Analyse der phosphorsauren Salze mufs über
haupt noch berücksichtigt werden, dafs zwar alle saure
neutrale und basische Verbindungen der Phosphorsäure
in Säuren auflöslich sind, dafs aber sehr viele saure phos-
phorsaure Salze in Chlorwasserstoffsäure, Salpetersäure
und verdünnter Schwefelsäure sich nicht auflösen, wenn
sie geglüht worden sind. Diese können auf die Weise
zerlegt werden, dafs man eine gewogene Menge davon
mit dem dreifachen Gewicht an kohlensaurem Kali oder
Natron schmilzt, und die geschmolzene Masse mit Was-
ser behandelt. Mit weniger Umständen ist ein Verfah-
ren verbunden, das schon oben, S. 411., angeführt wurde.
Man pulvert die unlösliche Verbindung, und legt eine
gewogene Quantität davon in eine etwas grofse Platin-
schale; dann übergiefst man sie mit concentrirter Schwe-
felsäure, und kocht sie damit längere Zeit, doch muſs
man darauf sehen, dafs nicht der ganze Ueberschufs an
Schwefelsäure verdampft. Hierauf setzt man vorsichtig
Wasser hinzu; es löst sich die Verbindung nun vollkom-
men auf, wenn die Base des phosphorsauren Salzes nicht
eine von denen ist, die mit Schwefelsäure eine unlösli-
che oder schwerlösliche Verbindung bilden, wie Bleioxyd,
Kalkerde, Strontianerde und Baryterde.

Bei fast allen Scheidungen der Phosphorsäure von
den verschiedenen Basen, die bis jetzt abgehandelt wor-
den sind, ist nicht erwähnt worden, wie die Menge der
Phosphorsäure unmittelbar bei der Untersuchung phos-
phorsaurer Verbindungen bestimmt wird. Die unmittelbare
Bestimmung derselben kann nicht mit solcher Genauig-
keit geschehen, wie die vieler anderer Substanzen; un-
streitig geben die Analysen phosphorsaurer Verbindun-
gen die genauesten Resultate, bei denen die Menge der
Ba-

e mit Genauigkeit bestimmt, und die der Phosphor-
re aus dem Verluste gefunden wird. In manchen
len indessen, vorzüglich dann, wenn sehr viele Ba-
vorhanden sind, kann es nothwendig, oder doch von
tzen sein, die Menge der Phosphorsäure unmittelbar
bestimmen.

Hat man die Basen von der Phosphorsäure durch
wefelwasserstoffgas entfernt, und aus der davon ab-
irten sauren Flüssigkeit durch längeres Erhitzen jede
r von Schwefelwasserstoffgas verjagt, so pflegt man
Menge der Phosphorsäure auf folgende Weise zu
timmen: Man sättigt die Flüssigkeit mit Ammoniak,
setzt dann die Auflösung eines Salzes hinzu, mit des-
Base die Phosphorsäure eine unlösliche Verbindung
let. Hierzu wählt man gewöhnlich essigsaures oder
etersaures Bleioxyd, Chlorbaryum oder Chlorcalcium.
Auflösungen der Bleioxydsalze schlagen die Phos-
rsäure unstreitig am besten nieder; es ist dann gut,
Flüssigkeit genau mit Ammoniak zu sättigen; auch
n die Flüssigkeit, besonders wenn sie keine Säure,
er Essigsäure, enthält, selbst ein wenig durch diese
re sauer sein. Bei Anwendung von Auflösungen der
ioxydsalze darf in der Flüssigkeit keine Chlorwasser-
fsäure enthalten sein. — Hat man die saure Flüssig-
mit Ammoniak übersättigt, so wird zwar durch eine
lösung von Chlorbaryum oder Chlorcalcium die Phos-
rsäure gefällt, es mufs dann aber die phosphorsaure
yterde oder Kalkerde rasch filtrirt, und während des
rirens gegen den Zutritt der Luft geschützt werden,
l sie sonst leicht durch kohlensaure Erde verunreinigt
d. Es ist schon oben angeführt, dafs die phosphor-
re Baryterde in einer Flüssigkeit, die ammoniakali-
e Salze enthält, nicht unlöslich ist. Da die phosphor-
re Kalkerde weniger darin auflöslich zu sein scheint,
bedient man sich lieber einer Auflösung von Chlorcal-
m, als von Chlorbaryum, zur Fällung der Phosphor-

die von den Schwefelmetallen abfilt
und erwärmt sie so lange, bis jede
wasserstoff verjagt ist. Hierauf sc
geschiedenen Schwefel ab, und fäl
auf die eben beschriebene Weise.

Enthält die Auflösung, aus welc
gefällt werden soll, kohlensaures Alk
Alkali, so muſs man sie am besten d
sauer machen, und dann längere Ze
den, lose bedeckt hinstellen, damit
vollständig entweichen kann. Man
lösung von essigsaurem Bleioxyd hin
Chlorcalcium, so muſs die etwas
ammoniakalisch gemacht werden. I
am besten in einem Glase, das d
schlossen werden kann; hierdurch
atmosphärischen Luft abgehalten und
lensauren Kalkerde verhindert. Ma
saure Kalkerde sich in der Flasche
filtrirt zuerst die darüber stehend
bringt man die phosphorsaure Ka
und süſst sie aus. — Man erhält
phosphorsaurem und kohlensaurem

lösungen phosphorsaurer Salze bewirkt worden ist;
darf daher nicht aus dem Gewichte der erhaltenen
lung die Menge der darin befindlichen Phosphor-
re berechnet werden. Dies ist vorzüglich der Fall,
n man durch Chlorbaryum oder Chlorcalcium phos-
rsaure Baryterde oder Kalkerde aus einer ammonia-
sch gemachten Flüssigkeit gefällt hat; der Nieder-
ag besteht dann aus Mengungen von neutralen und
ischen Salzen in unbestimmten Verhältnissen. Es ist
er durchaus nothwendig, in den erhaltenen Nieder-
ägen die Menge der Phosphorsäure zu bestimmen.
s geschieht auf dieselbe einfache Weise, die schon
n angeführt worden ist. Man glüht die Menge des
ltenen Niederschlages; nach dem Glühen behandelt
denselben erst mit Schwefelsäure, und darauf mit
sser, wenn nämlich der so erhaltene Niederschlag aus
sphorsäure und Baryterde besteht. Hat man Bleioxyd
r Kalkerde zur Fällung der Phosphorsäure angewandt,
nimmt man Alkohol statt des Wassers. Hierauf be-
mt man das Gewicht der erhaltenen schwefelsauren
bindung, und berechnet aus diesem die Menge der
yterde, des Bleioxyds oder der Kalkerde, woraus
dann die Quantität der Phosphorsäure ergiebt, die
lem erhaltenen Niederschlage mit diesen Basen ver-
den war.

Die quantitative Bestimmung der Phosphorsäure ver-
elst Auflösungen von Chlorcalcium oder Chlorbaryum,
r eines Bleioxydsalzes, wird noch unsicherer, wenn in
Verbindung zugleich noch Schwefelsäure enthalten ist.
kann zwar die Schwefelsäure durch die Auflösung ei-
Baryterdesalzes leicht bestimmt und entfernt werden,
hierdurch, wie schon oben bemerkt worden ist, aus
sauren Auflösung nur schwefelsaure Baryterde gefällt
rd; doch läfst sich dann, aus oben angeführten Grün-
n, in der abfiltrirten Flüssigkeit die ganze Menge der

Phosphorsäure nicht vollständig durch Uebersättigung mit Ammoniak als phosphorsaure Baryterde niederschlagen. Die quantitative Bestimmung der Schwefelsäure und Phosphorsäure zugleich gelingt höchstens nur dann, wenn die Säuren mit Metalloxyden verbunden sind, die aus sauren Auflösungen durch Schwefelwasserstoffgas als Schwefelmetalle gefällt werden. In diesem Falle löst man die Verbindung in Salpetersäure auf, und fällt aus der verdünnten Auflösung die Metalloxyde durch Schwefelwasserstoffgas. Aus der abfiltrirten Flüssigkeit verjagt man den freien Schwefelwasserstoff, und setzt dann eine Auflösung von salpetersaurer Baryterde zu derselben. Die hierdurch gefällte schwefelsaure Baryterde wird gewogen und aus dem Gewichte derselben der Gehalt an Schwefelsäure berechnet. Die erhaltene Menge derselben kann indessen gröſser sein als die, welche in der Verbindung enthalten ist, da durch Einwirkung des Schwefelwasserstoffs auf die Salpetersäure, wenn dieselbe auch verdünnt ist, sich etwas Schwefelsäure erzeugen kann. — Die von der schwefelsauren Baryterde abfiltrirte Flüssigkeit dampft man nun vorsichtig bis zur Trockniſs ab, glüht den trocknen Rückstand, und bestimmt das Gewicht desselben. Hierauf bestimmt man die Menge der Baryterde im Rückstande, um den Gehalt an Phosphorsäure durch den Verlust zu finden; es wird zu dem Ende die geglühte Masse durch Schwefelsäure zersetzt, und aus dem Gewichte der gebildeten schwefelsauren Baryterde die Menge der darin befindlichen Baryterde berechnet. Mit der Hinzufügung der salpetersauren Baryterde muſs man sehr vorsichtig sein; es muſs nur wenig mehr davon hinzugesetzt werden, als zur Fällung der Schwefelsäure nothwendig ist. Der hinzuzusetzende Ueberschuſs richtet sich nach der Menge der Phosphorsäure. Hat man zu viel salpetersaure Baryterde angewandt, so wird nachher, während des Glühens, bei der Zersetzung der überschüssigen salpetersauren Baryterde, auſser der phosphorsauren Baryterde, durch den

Zutritt der Luft noch kohlensaure Baryterde gebildet, wodurch ein ganz unrichtiges Resultat entsteht.

Man pflegt bei Untersuchung phosphorsaurer Verbindungen oft die Basen durch ein Uebermaafs von reiner Kaliauflösung zu fällen, und sie auf diese Weise von der Phosphorsäure zu trennen. Nach dieser Methode bekommt man aber eben so wenig genaue Resultate, wie bei der Trennung der Arseniksäure von den Metalloxyden durch reines Kali (S. 312.). Es ist nur sehr selten möglich, durch einen noch so grofsen Ueberschufs von Kali dem gefällten Metalloxyde alle Phosphorsäure zu entziehen. — Auch die Methode, nach welcher die Phosphorsäure vor Bestimmung der Basen durch die Auflösung eines Bleioxydsalzes gefällt wird, ist, wie sich auch schon aus dem Vorhergehenden ergiebt, hier eben so wenig anwendbar, wie bei der Bestimmung der Arseniksäure (S. 315.).

Bestimmung der phosphorichten und der unterphosphorichten Säure in ihren Verbindungen. — Die Verbindungen der phosphorichten und der unterphosphorichten Säure mit Basen verwandelt man, wenn man die Menge der Säure in denselben bestimmen will, in phosphorsaure Salze, und untersucht diese dann nach den Methoden, die so eben beschrieben worden sind. Um die Verbindungen der phosphorichten oder der unterphosphorichten Säure in phosphorsaure Salze zu verwandeln, übergiefst man eine abgewogene Menge der zu untersuchenden Verbindung in einer kleinen flachen Platinschale mit Salpetersäure, und dampft Alles bis zur Trocknifs ab; den Rückstand glüht man dann vorsichtig. Auf diese Weise erhält man aus den neutralen phosphorichtsauren Verbindungen neutrale phosphorsaure Salze; aus den neutralen unterphosphorichtsauren Verbindungen entstehen hingegen zweifach phosphorsaure Salze.

Die quantitative Bestimmung der phosphorichten Säure würde einfacher sein, wenn man nur nöthig hätte, die Ver-

bindungen derselben in Wasser oder in Säuren
lösen, und in der Auflösung allein die Menge de
zu bestimmen brauchte. Da aber alle phosphori
Salze Wasser enthalten, das durch gelindes Erhitz
verjagt werden kann, weil es zur Existenz derselb
wendig ist, so findet man auf diese Weise die
der phosphorichten Säure und des Wassers zus
genommen. Man mufs daher eine gewogene Me
phosphorichtsauren Verbindung zu einem phosph
Salz oxydiren; dieses wägt man dann, und best
demselben die Menge der Base. Hierdurch erfä
zugleich die Menge der durch Oxydation entst
Phosphorsäure, woraus man leicht die Menge d
phorichten Säure, die oxydirt worden ist, be
Wenn man nun so die Menge der Base und de
in der phosphorichtsauren Verbindung gefunden
giebt sich die Menge des darin befindlichen W
durch den Verlust. — Die Verbindungen der p
richten Säure mit Alkalien sind in Wasser auflösl
Verbindungen derselben mit den andern Basen lö
nur in Säuren auf.

Die unterphosphorichtsauren Salze sind alle i
ser auflöslich; es können daher die Basen aus d
lösungen derselben nach den gewöhnlichen Metho
fällt und quantitativ bestimmt werden. Ist die unt
phorichte Säure mit Metalloxyden verbunden, s
man diese auch durch Alkalien niederschlagen, w
sich dadurch fällen lassen. Sind Erden mit ihr v
den, so werden auch diese durch Fällungsmittel
geschlagen, die oben in den Abschnitten, in welch
ihnen gesprochen worden ist, angegeben sind. —
man in diesen Salzen die Menge der Säure und d
Wassers, wovon oft die ganze Menge, oft aber n
Theil nothwendig zur Existenz der Verbindung er
lich ist, bestimmen, so übergiefst man eine gew
Quantität davon mit Salpetersäure, und dampft All

r Trocknifs ab; die trockene Masse wird dann geglüht. ierdurch wird die unterphosphorichte Säure zu Phosorsäure oxydirt. Man wägt nun die Verbindung, und estimmt in ihr die Menge der Base, wodurch sich auch r Gehalt an Phosphorsäure ergiebt. Aus der Menge r Phosphorsäure berechnet man dann die der unterosphorichten Säure. Den Gehalt an Wasser findet an auf diese Weise durch den Verlust. Hierbei stöfst an jedoch auf eine besondere Schwierigkeit. Die unrphosphorichtsauren Salze werden durch Behandlung mit lpetersäure in zweifach phosphorsaure Salze verwanlt, die nach dem Glühen in Chlorwasserstoffsäure unslich sind, und daher sich schwer zersetzen lassen. Um e auflöslich zu machen, behandelt man sie entweder mit hwefelsäure auf die Weise, wie es oben angegeben ist, ler man setzt auch, vor der Behandlung mit Salpeterure, zu den unterphosphorichtsauren Salzen eine gewone Quantität von Base hinzu.

**Bestimmung der Mengen der Säuren des hosphors, wenn einige derselben zusammen orkommen.** — Befinden sich Phosphorsäure und phosorichte Säure, oder Phosphorsäure und unterphosphochte Säure in einer Flüssigkeit, und sollen die Mengen erselben einzeln bestimmt werden, so kann dies auf folende Weise sehr genau geschehen. Man giefst die Flüsigkeit zu einer Auflösung von Quecksilberchlorid, die sehr gesättigt sein mufs, nach und nach in kleinen Mengen. Diese Vorsicht ist nöthig, denn giefst man mit einem Male sehr viel von der zu untersuchenden sauren Flüssigkeit in die Quecksilberchloridauflösung, oder gar umgekehrt, letztere in erstere, so kann leicht Quecksilber metallisch ausgeschieden werden, was durchaus vermieden werden mufs. Es setzt sich bald Quecksilberchlorür als perlmutterglänzender Niederschlag ab, dessen Menge sich nach und nach vermehrt. Man mufs nun die Flüssigkeit sehr viele Tage hindurch bei sehr gelinder Wärme digeriren,

weil die letzten Antheile des Quecksilberchlorürs erst sehr spät und nach längerer Digestion niederfallen. Das Quecksilberchlorür sammelt man darauf auf einem gewogenen Filtrum, und trocknet es bei der mäfsigsten Wärme so lange, bis es nichts mehr an Gewicht verliert; darauf bestimmt man das Gewicht desselben. Aus der Menge des erhaltenen Quecksilberchlorürs berechnet man dann die Menge der phosphorichten Säure, oder die der unterphosphorichten Säure, welche in Phosphorsäure verwandelt worden sind. — Eine andere Menge der zu untersuchenden Flüssigkeit wird mit Salpetersäure und mit einer gewogenen Menge von Bleioxyd versetzt, um auf die Weise, wie es oben, S. 397., gezeigt worden ist, die Menge von Phosphorsäure zu bestimmen, die theils in der Flüssigkeit schon enthalten war, theils durch Zersetzung der Salpetersäure aus der phosphorichten oder unterphosphorichten Säure entsteht. Da man aus dem erstern Versuche weifs, wie viel Phosphorsäure aus der phosphorichten oder aus der unterphosphorichten Säure entsteht, so hat man nur nöthig, diese Menge Phosphorsäure von der ganzen erhaltenen Menge Phosphorsäure abzuziehen, um die in der Verbindung enthaltene Menge dieser Säure zu finden. — Auf diese Weise kann leicht die Säure untersucht werden, welche sich durch Zerfliefsen des Phosphors in feuchter Luft bildet. Es kommt nie vor, dafs in einer Flüssigkeit alle drei Säuren des Phosphors zugleich enthalten sind, und ihrer Menge nach einzeln bestimmt werden sollen.

Hat man Verbindungen von phosphorsauren Salzen mit phosphorichtsauren oder mit unterphosphorichtsauren Salzen zu untersuchen, so löst man sie in Wasser, oder wenn sie darin unlöslich sind, in Chlorwasserstoffsäure auf, macht die Auflösung im ersteren Falle durch Chlorwasserstoffsäure sauer, und verfährt dann auf ähnliche Weise, wie so eben gezeigt worden ist.

# XLIV. Kiesel.

Bestimmung der Kieselsäure. — Die Menge der Kieselsäure in einer alkalischen oder sauren Flüssigkeit kann man nur auf die Weise bestimmen, dafs man die Auflösung ganz bis zur Trocknifs abdampft; hat man eine alkalische Auflösung, so mufs diese vorher durch Chlorwasserstoffsäure sauer gemacht werden. Während des Eintrocknens fängt die Kieselsäure an, nach und nach sich gallertartig auszuscheiden. Hat man das Abdampfen der sauren Flüssigkeit bis zu einem gewissen geringeren Volumen fortgesetzt, und läfst dann dieselbe erkalten, so gerinnt sie nach dem Erkalten zu einer steifen Gallerte. Die Kieselsäure aber ist in diesem Zustande noch nicht ganz unlöslich im Wasser; erst wenn diese Gallerte bis zur völligen Trocknifs abgedunstet wird, so bleibt, wenn man dann die trockene Masse mit Wasser übergiefst, die Kieselsäure unaufgelöst zurück. Es wird diese abfiltrirt, ausgesüfst und in einem Platintiegel geglüht. Vor dem Glühen mufs sie aber vollkommen getrocknet sein, weil sie sonst stäubt, wobei leicht etwas verloren gehen kann. Der Platintiegel wird mit der geglühten Kieselsäure gleich nach dem Glühen mit einem gut schliefsenden Deckel bedeckt und nach dem Erkalten gewogen. Läfst man die geglühte Kieselsäure im Tiegel ohne Deckel erkalten, so zieht sie schneller, als manche andere pulverförmige Substanzen, Feuchtigkeit an.

Die Kieselsäure bildet mit andern Oxyden Verbindungen, die theils durch stärkere Säuren sehr leicht zersetzt werden, theils aber der Einwirkung der stärksten Säuren widerstehen. Der Gang der Analyse ist bei den Verbindungen der Kieselsäure, die sich durch Säuren leicht zersetzen lassen, ein ganz anderer, als bei denen, die durch Säuren nicht angegriffen werden. Es ist im ersten Theile dieses Werkes, S. 285., ein Verzeichnifs

von den in der Natur vorkommenden kieselsäurehaltige
Verbindungen gegeben worden, welche sich durch Säure
zersetzen lassen, und welche nicht dadurch zersetzt wer
den können.

**Trennung und Bestimmung der Kieselsäur in Verbindungen, die durch Säuren zersetz werden können.** — Die Analyse der kieselsauren Ver bindungen, die durch Säuren zersetzt werden, ist um Vie les einfacher, als die der andern. Man wählt zur Zer setzung dieser Verbindungen gewöhnlich eine etwas con centrirte Chlorwasserstoffsäure; nur in einigen Fällen nimmt man dazu Salpetersäure, oder auch wohl Schwe felsäure. Obgleich die meisten Verbindungen der Kie selsäure sich durch Schwefelsäure zersetzen lassen, wenn sie mit dieser im fein zertheilten Zustande digerirt wer den, so bedient man sich derselben doch nur selten hierzu, weil die Anwendung der Schwefelsäure viele andere Nach theile verursacht, von denen weiter unten die Rede sein wird.

Die zu untersuchende kieselsaure Verbindung wird, ohne Zusatz von Wasser, fein zerrieben, und, damit ein Theil davon genau gewogen werden kann, in einem ta rirten Platintiegel höchst gelinde, am besten in der Röhre eines geheitzten Stubenofens, erwärmt. Man muſs sich hierbei besonders hüten, eine Hitze anzuwenden, die den Kochpunkt des Wassers übersteigt, da viele dieser Ver bindungen Wasser oder andere flüchtige Bestandtheile enthalten, die dann zum Theil würden verflüchtigt wer den. Auch lassen sich die meisten dieser Verbindun gen, wenn die flüchtigen Bestandtheile aus ihnen durch starkes Erhitzen und Glühen verjagt worden sind, durch Säuren nicht mehr zersetzen.

Die abgewogene Menge der gepulverten Verbindung schüttet man in ein Becherglas, das mit einer Glasplatte gut bedeckt wird, und übergieſst sie darauf mit Chlor wasserstoffsäure. Das Glas muſs von einer solchen Be-

chaffenheit sein, dafs es der Einwirkung der Säuren gut
idersteht. Die verschiedenen Verbindungen der Kie-
lsäure werden verschieden zersetzt. Bei manchen ge-
hieht die Zersetzung fast augenblicklich; die Kieselsäure
heidet sich als Gallerte aus, und absorbirt, wenn keine
u grofse Menge von Chlorwasserstoffsäure angewandt
orden ist, alle Säure, wodurch eine aufgequollene, gal-
rtartige Masse entsteht. Andere Verbindungen werden
war auch im fein gepulverten Zustande leicht durch
hlorwasserstoffsäure zersetzt, doch scheidet sich bei der
ersetzung die Kieselsäure als zartes, flockiges Pulver ab
nd bildet keine Gallerte. Noch andere Verbindungen
er Kieselsäure lassen sich durch Chlorwasserstoffsäure
ur schwer zersetzen, und müssen im sehr fein zertheil-
n Zustande damit lange warm digerirt werden, ehe die
ersetzung erfolgt.

Die zersetzte gallertartige Verbindung behandelt man
it Wasser; es scheidet sich dann die Kieselsäure als
ichte Flocken ab. Bevor man sie abfiltrirt, mufs man
ntersuchen, ob auch die Verbindung vollständig durch
e Säure zersetzt worden ist. Dies geschieht bei allen
urch Säure zersetzten Verbindungen der Kieselsäure auf
ne einfache Weise: Man reibt mit einem Glasstabe
gen den Boden und gegen die Wände des Gefäfses;
ört man dabei ein ähnliches Gekreisch, wie entsteht,
enn feiner Sand zwischen Glas gerieben wird, so ist
e Verbindung noch nicht vollständig zersetzt, denn das
ekreisch rührt von unzersetztem Pulver her. Auch wird
an in diesem Falle finden, dafs unter der flockigen Kie-
lsäure ein schwereres Pulver liegt. Man mufs dann
e Flüssigkeit mit der darin suspendirten Kieselsäure ab-
efsen, und das unzersetzte Pulver mit einer neuen Quan-
tät Chlorwasserstoffsäure behandeln. Bei Verbindungen,
e leicht durch Säuren zersetzt werden, kann indessen
den meisten Fällen dieses unzersetzte Pulver von fremd-
tigen Stoffen herrühren, die in der zu untersuchenden

Verbindung eingesprengt waren und sich nicht durch Sä
ren zersetzen lassen. In diesem Falle schlämmt man w
derholt durch Wasser die leichtere Kieselsäure ab,
dafs das unzersetzte Pulver im Gefäfse zurückbleibt. Die
Operation geschieht sehr leicht und erfordert nicht vi
Uebung. Den fremdartigen Stoff trocknet man darauf
Gefäfse, und bestimmt das Gewicht desselben, welch
man von dem der zur Untersuchung angewandten V
bindung abzieht.

Die Kieselsäure wird filtrirt und darauf ausgesüf
Das Wasser läuft dabei nur langsam durch's Filtru
doch braucht dafür das Auswaschen nicht lange fort
setzt zu werden, weil die Kieselsäure in diesen Fäll
sich leicht aussüfsen läfst. Es ist nothwendig, dafs, we
man die zersetzte gallertartige Verbindung mit nicht
wenig Wasser übergossen und Alles gut umgerührt h
man die Kieselsäure sich vollständig längere Zeit, am b
sten während 12 Stunden, absetzen lasse. Die ganz g
klärte Flüssigkeit läuft weit besser durch's Filtrum,
die noch etwas trübe. Nach dem Auswaschen wird
gut getrocknet und in einem tarirten Platintiegel geglü
gleich nach dem Glühen wird der Tiegel mit einem De
kel gut verschlossen und mit der Kieselsäure gewog
Auf diese Weise erhält man indessen nicht die gan
Menge Kieselsäure, die in der untersuchten Verbindu
enthalten war; eine sehr kleine Menge derselben, d
aber gewöhnlich ein Procent nicht übersteigt, ist no
in der sauren Flüssigkeit aufgelöst geblieben und wi
mit den übrigen Substanzen, die noch darin enthalte
sind, gefällt.

Man pflegt auch nach der Zersetzung durch Chlo
wasserstoffsäure das Ganze bis zur Trocknifs abzudan
pfen, und die überschüssige Säure zu verjagen, damit b
der Behandlung mit Wasser die ganze Menge der Ki
selsäure ungelöst zurückbleibt. Diese Methode ist inde

sen in den meisten Fällen nicht zweckmäfsig. Es bleibt wohl dann eine gröfsere Menge Kieselsäure zurück, doch wird ein sehr geringer Theil derselben noch aufgelöst, besonders, da eine solche eingetrocknete Masse in den meisten Fällen nicht sogleich mit Wasser, sondern, wie es weiter unten wird angeführt werden, mit Chlorwasserstoffsäure behandelt werden mufs. Da also nicht die ganze Menge der Kieselsäure ungelöst zurückbleibt, und kleinere Mengen beim Verfolg der Analyse doch abgeschieden werden müssen, so ist in diesem Falle die Operation des Eintrocknens unnöthig, und mufs, abgesehen davon, dafs sie beschwerlich ist, vorzüglich deshalb vermieden werden, weil dadurch leicht ein Verlust verursacht werden kann. Durch das Eintrocknen der sauren Flüssigkeit können ferner manche flüchtige Bestandtheile ganz verjagt werden. Es haben viele Chemiker bei Analysen dieser Verbindungen die Gegenwart von Stoffen ganz übersehen, die während des Eintrocknens verflüchtigt wurden. Man darf deshalb auch nicht einmal die durch Chlorwasserstoffsäure leicht zersetzbaren Verbindungen warm, sondern nur kalt digeriren, und die warme Digestion nur bei den Substanzen anwenden, die sich schwerer zersetzen lassen.

Da die meisten Oxyde, die mit Kieselsäure verbunden vorkommen, in Chlorwasserstoffsäure leicht auflöslich sind, so befinden sie sich in der von der Kieselsäure abfiltrirten Flüssigkeit. Enthält die Verbindung Bleioxyd oder Silberoxyd, so mufs sie durch Salpetersäure, und nicht durch Chlorwasserstoffsäure aufgeschlossen werden, denn sonst würde ein grofser Theil des Chlorbleies und alles Chlorsilber bei der Kieselsäure ungelöst zurückbleiben. Die Verbindungen, die bei der Zersetzung mit Säuren eine Gallerte bilden, enthalten indessen nie diese beiden Oxyde; sie finden sich nur häufig in künstlich bereiteten Verbindungen, wie z. B. in manchen Glasuren,

dern lassen sich diese im sehr fein gepulverten Zustand durch warme Digestion mit Salpetersäure vollkommen zersetzen.

Aus der sauren Flüssigkeit, die von der Kieselsäure abfiltrirt worden ist, scheidet man nun die übrigen Substanzen nach Methoden, die im Vorhergehenden umständlich angegeben worden sind. Der gewöhnlichste Gang bei den Analysen von solchen Verbindungen der Kieselsäure, die in der Natur vorkommen, ist folgender: Wenn die Kieselsäure abgeschieden worden ist, neutralisirt man die saure Flüssigkeit mit Ammoniak, und setzt etwas davon im Ueberschusse hinzu. Hierdurch werden Thonerde und Eisenoxyd vollständig niedergeschlagen; auch kleine Mengen von Talkerde und Manganoxydul werden dadurch gefällt. Diese Substanzen trennt man auf die Weise von einander, wie es oben, S. 72., angegeben worden ist. Aus der von diesem Niederschlage abfiltrirten Flüssigkeit wird durch oxalsaures Ammoniak die Kalkerde gefällt, und wenn weder Talkerde noch Manganoxydul vorhanden sind, die Quantität eines feuerbeständigen Alkali's dadurch bestimmt, dafs man die von der oxalsauren Kalkerde abfiltrirte Flüssigkeit bis zur Trocknifs abdampft und die trockene Masse längere Zeit bis nahe zum Glühen erhitzt; es verflüchtigt sich dann das Chlorwasserstoff-Ammoniak und das oxalsaure Ammoniak, während das feuerbeständige Alkali als Chlormetall zurückbleibt. Befindet sich neben dem Alkali zugleich Talkerde, so mufs die Bestimmung beider auf die Weise geschehen, wie es S. 38. umständlich angegeben worden ist. Wenn indessen kein Alkali zugegen ist, so kann, nach Abscheidung der Kalkerde, die Talkerde durch Behandlung mit kohlensaurem Kali bestimmt werden, oder besser, man dampft, wenn man nur Chlorwasserstoffsäure zur Zersetzung angewandt hat, Alles bis zur Trocknifs ab, und erhält die Talkerde durch wiederholtes Glühen unter Anwendung von kohlensaurem Ammoniak (S. 41.).

Hierbei ist nun noch zu erinnern, dafs die meisten
r im Gange dieser Analyse ausgeschiedenen Stoffe sehr
eine Mengen von Kieselsäure enthalten, die bei genauen
tersuchungen bestimmt werden müssen. Zu dem Ende
rden die geglühten und gewogenen Stoffe einzeln in
lorwasserstoffsäure aufgelöst, wobei dann die kleine
nge von Kieselsäure unaufgelöst zurückbleibt. Diese
rirt man von der Auflösung ab und süfst sie aus; dar-
glüht man sie, und bestimmt das Gewicht derselben,
lches man zu dem der Kieselsäure hinzurechnet, die
Anfange der Analyse erhalten worden ist. Auf diese
eise bekommt man noch bei der Auflösung von 2 bis
ubstanzen kleine Mengen von Kieselsäure, die zusam-
n indessen, wie es oben schon angeführt worden ist,
kaum ein Procent von der angewandten Menge der
rbindung betragen. Bei nicht sehr genauen Analysen
gt man diese ganz zu übersehen. Am meisten Kie-
säure erhält man bei der Wiederauflösung der Talk-
e, wenn diese durch kohlensaures Kali gefällt wor-
ist. Sie rührt indessen wohl immer in diesem Falle
einem Kieselsäuregehalte im kohlensauren Kali her.
man dieses Alkali nicht angewandt, so hinterläfst bei
Wiederauflösung die Talkerde entweder sehr wenig
r gar keine Kieselsäure. Bei der Wiederauflösung
Thonerde und des Eisenoxyds erhält man weit we-
er Kieselsäure, und die erhaltene kohlensaure Kalk-
e löst sich immer ohne Rückstand von Kieselsäure auf.

Trennung und Bestimmung der Kieselsäure
Verbindungen, die durch Säuren nicht zer-
tzt werden können. Zersetzung dieser Ver-
ndungen vermittelst kohlensauren Alkali's.

Die Analyse der kieselsauren Verbindungen, die sich
rch Säuren nicht zersetzen lassen, ist schwieriger. Ei-
ge wenige von ihnen, wie Granat, Idocras und Epidot,
nnen, nach v. Kobell, nachdem sie bei einem star-
en Feuer geschmolzen worden sind, im nachher gepul-

verten Zustande durch Chlorwasserstoffsäure vollkomme
zersetzt werden, und bilden dann eine Gallerte. D
meisten derselben indessen zersetzen sich erst, wenn s
im fein gepulverten Zustande mit kohlensaurem Kali z
sammengeschmolzen werden; es verbindet sich dann d
Kieselsäure mit dem Kali zu kieselsaurem Kali, und d
Basen, welche mit der Kieselsäure verbunden waren, w
den abgeschieden. Die mit kohlensaurem Kali geschm
zene Masse läſst sich dann durch Behandlung mit Säu
vollständig zersetzen.

Bei dieser Analyse sind indessen viele Vorsich
maaſsregeln zu beobachten; besonders hat man darauf
sehen, daſs die kieselsaure Verbindung auf's feinste
pulvert ist, wenn man sie mit kohlensaurem Kali zus
menschmilzt, denn sonst wird sie in manchen Fällen ni
vollständig zersetzt. Um nun die zu untersuchende S
stanz recht fein zu pulvern, zerklopft man sie zuerst
grobe Körner; dies kann in einem Stahlmörser gesc
hen, doch kann man eben so gut die Substanz in Pap
wickeln und auf einem harten Stein oder einer eisern
Platte mit einem Hammer zerschlagen, wodurch ein Sta
mörser ganz entbehrlich wird. Das gröbliche Pulver w
darauf in einem Mörser von Achat, oder besser auf
ner Achatplatte mit Wasser gerieben. Wenn man glau
daſs ein groſser Theil davon hinlänglich fein gepulv
ist, gieſst man Alles in ein Becherglas, und setzt no
mehr Wasser hinzu; dann rührt man das Ganze mit
nem Glasstabe um und läſst es einige Augenblicke s
hen, damit sich das grobe Pulver absetzen kann. D
feinere Pulver bleibt noch im Wasser suspendirt, un
wird mit diesem in ein anderes Glas gegossen. D
grobe Pulver zerreibt man dann wieder im Mörser, u
wiederholt die so eben beschriebene Operation. Das
Wasser suspendirte Pulver läſst man vollständig sich
setzen; wenn dies geschehen ist, gieſst man das Was
davon ab und trocknet das Pulver. In dem abgegos

n opalisirenden Wasser schwimmt nur wenig der ge-
verten Verbindung; will man dies erhalten, so mufs
Flüssigkeit verdampft werden, da es durch Filtration
ht davon getrennt werden kann.

In den meisten Fällen, wenn es nicht nöthig ist, die
untersuchende Verbindung auf's feinste gepulvert an-
venden, braucht man sie nur in einem Achatmörser
Wasser zu reiben, und darauf mit einer gröfseren
nge Wasser in dem Mörser zu übergiefsen; nach dem
rühren saugt man dann das Wasser mit dem darin
endirten Pulver in eine, an beiden Seiten offene
sröhre auf, und bringt es in ein Glas. Das gröbste
ver bleibt dann auf dem Boden des Mörsers und wird
der gerieben.

Wenn die geriebene Substanz nicht so hart wie Achat
kann man wohl annehmen, dafs sich vom Mörser nichts
rieben hat; ist sie indessen härter, was jedoch nur
n statt findet, so mufs dies der Fall gewesen sein.
ist dann ein sehr unangenehmer Umstand, da die
ge des abgeriebenen Achats sich schwer bestimmen
Man hat vorgeschlagen, das grobe Pulver, das im
ser zerrieben werden soll, genau zu wägen, und nach-
us der Gewichtszunahme des feinen Pulvers die Menge
abgeriebenen Achatmasse zu bestimmen. Da dieses
sehr schwer ist, und nur selten mit Genauigkeit ge-
hen kann, so ist es fast besser, das grobe Pulver in
n kleinen Mörser zu reiben, den man auf einer Wage,
uf grofse Quantitäten mit Genauigkeit abgewogen wer-
können, tarirt hat. Wiegt nun der Mörser nachher
s weniger, so rührt dies von abgeriebener Achatmasse
Da Achat fast nur aus reiner Kieselsäure besteht,
ird das Gewicht der abgeriebenen Achatmasse nach-
von dem der erhaltenen Kieselsäure und von dem
zur Untersuchung angewandten kieselsauren Verbin-
abgezogen. Aber auch diese Methode ist schwie-
uszuführen. Man kann indessen die wenigen kiesel-

des Mengens mit dem Steinpulver nicht
nan kann sicher sein, dafs durch dasselbe,
von Kieselsäure ist, die Menge dersel-
hrt wird; eine Sicherheit, welche man
les kohlensauren Kali's nicht haben kann.
davon einer geringeren Menge, als vom
li.
Mengung geschehen ist, wird der Tiegel
l verschlossen und in einen Windofen
gestellt. Anfangs giebt man ein schwa-
hes man bald verstärkt, so dafs der Tie-
r halben oder einer ganzen Stunde der
etzt wird. Da ein Platintiegel beim Glü-
hlen oft dadurch beschädigt wird, dafs
nen Stellen, besonders am Deckel, mit
nen Masse bedeckt, die aus der Kiesel-
Oxyden aus der Asche der Kohlen ent-
chwer von der äufseren Oberfläche des
en läfst, so stellt man ihn in einen hes-
er aber nicht die gewöhnliche conische,
indrische Form haben mufs, und setzt
Deckel darauf. Hierdurch bewirkt man
r Platintiegel nicht umfallen kann, wenn
ebrannt sind.
die zu untersuchende Substanz mehr
eselsäure enthält, ist bei ungefähr glei-
n hinzugesetztem kohlensauren Alkali die
vollständig geschmolzen, oder nur zu-
Enthält die Verbindung Mangan, so ist
asse entweder bläulichgrün oder grün ge-
n weniger oder mehr Mangan zugegen
nun den Tiegel über einem Becherglase
urch leises Drücken und Biegen die Ver-
brechen und in das Glas zu schütten.
gut, wenn die Masse blofs zusammen-
kann dann gewöhnlich in einem Stücke

vom Tiegel losgemacht werden. Weniger gut geling
wenn die Masse geschmolzen ist; dann bleibt, ung
tet des Biegens, eine grofse Menge der Masse im T
zurück. Diese weicht man durch Wasser auf, und
so viel wie möglich davon in das Becherglas. Die
ten Antheile der geglühten Masse, die nun noch im
gel zurückgeblieben sind, übergiefst man mit verdü
Chlorwasserstoffsäure; sie lösen sich dann leicht von
gel ab. Auch gröfsere Theile der Masse können le
durch Chlorwasserstoffsäure, als durch blofses Aufw
mit Wasser aus dem Tiegel gebracht werden, doch
man hierbei vorsichtig sein; denn wenn eine grofse
Säure plötzlich hinzugesetzt wird, so entsteht ein z
kes Brausen von entweichender Kohlensäure, wo
leicht ein Verlust verursacht werden kann.

Enthält die geglühte Masse Mangan, Cerium
Chrom, so darf man sie im Platintiegel nur mit W
aufweichen, weil die höheren Oxydationsgrade diese
talle aus der Chlorwasserstoffsäure Chlor entwickeln
durch der Platintiegel angegriffen wird. Es ist dies
der Fall, wenn in der Verbindung nur ein bis zwe
cent Manganoxydul enthalten sind.

Wenn nun die geglühte Masse in ein Bechergl
spült ist, macht man die über derselben stehende
sigkeit durch Chlorwasserstoffsäure sauer. Hierbei
man vorsichtig sein, und die Säure nur in kleinen
tionen hinzusetzen, um ein zu starkes Brausen zu
meiden. Man bedeckt daher das Becherglas mit
concaven Glasplatte. Wenn das starke Brausen a
hört hat, setzt man das Glas an einen warmen Ort;
gehöriger Digestion ist dann Alles zersetzt. Ein gr
Theil der Kieselsäure bleibt als zarte Flocken ung
ein anderer Theil derselben löst sich in der Flüssi
auf. Oft auch wird alle Kieselsäure bei der Behan
mit Chlorwasserstoffsäure aufgelöst; dies ist vorzü

nn der Fall, wenn man eine grofse Menge kohlensau-
n Alkali's angewandt, und zum Ausspülen sehr viel
asser gebraucht hat, besonders auch, wenn die Sub-
nz nur wenig Kieselsäure enthält.

Jetzt erst kann man sehen, ob die zu untersuchende
bstanz vollständig durch Glühen mit kohlensaurem Kali
setzt worden ist. Man reibt zu dem Ende mit einem
sstabe an den Wänden und am Boden des Gefäfses;
ersetztes Pulver giebt sich dann durch den entstehen-
kreischenden Ton zu erkennen.

Die saure Flüssigkeit mit der ausgeschiedenen Kie-
äure wird bis zur Trocknifs abgedampft; es kann dies
iner Platinschale, oder, in Ermangelung derselben, in
r Porcellanschale geschehen. Wenn Mangan, Cerium
r Chrom vorhanden sind, mufs man die Flüssigkeit
er in einer Porcellanschale abdampfen. Das Abdam-
geschieht auf einer Sandkapelle bei gelinder Hitze,
besonders gegen das Ende nicht zu stark sein darf.
Löschpapier, womit die Schale bedeckt wird, um die
sigkeit vor Staub zu bewahren, mufs oft erneuert
den, weil es sehr bald von der entweichenden Chlor-
erstoffsäure zerfressen wird. Wenn die Flüssigkeit
veit abgedampft ist, dafs sie anfängt dickflüssig zu
den, so mufs man nur eine äufserst gelinde Hitze an-
den, denn die gallertartig ausgeschiedene Kieselsäure
n bei stärkerem Erwärmen leicht ein Sprützen verur-
en, wodurch die Analyse ungenau wird. Will man
egen das Abdampfen durch eine stärkere Hitze be-
unigen, so mufs man während des Abdampfens die
liche Masse mit einem Glasstabe beständig umrühren.
wird mit dem Erwärmen nicht eher aufgehört, als bis
Abgedampfte vollkommen trocken geworden ist. —
chieht das Abdampfen in einem Wasserbade, so hat
kein Sprützen der Masse zu befürchten, selbst wenn
uch gallertartig ist. Ganz zuletzt mufs man indessen

zum völligen Eintrocknen der Masse eine Hitze anwenden, welche stärker sein mufs, als ein Wasserbad sie geben kann.

Nach dem Erkalten wird die trockene Masse mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure gleichmäfsig befeuchtet und in der Kälte eine halbe Stunde damit in Berührung gelassen. Hieraufübergiefst man die befeuchtete Masse mit Wasser; es werden nun alle Bestandtheile d Substanz, mit Chlorwasserstoffsäure verbunden, aufgelös während die Kieselsäure ungelöst zurückbleibt. Die wird nun abfiltrirt und gehörig ausgesüfst; hierauf lä man sie vollkommen trocknen, glüht sie dann und b stimmt das Gewicht derselben.

Die von der Kieselsäure abfiltrirte chlorwassersto saure Flüssigkeit wird eben so behandelt, wie es S. 43 bei dem Gange der Untersuchung solcher kieselsäureh tiger Substanzen, die sich durch Säuren zersetzen lass gezeigt worden ist. — Die einzeln abgeschiedenen Sto enthalten bei diesen Analysen ebenfalls sehr kleine M gen von Kieselsäure, welche davon getrennt, und bei nauen Analysen stets ihrem Gewichte nach bestimmt w den müssen. — War in der Substanz Eisenoxydul, hat sich dies durch das Eintrocknen der chlorwasserst sauren Auflösung vollständig in Eisenoxyd verwand weshalb ein Zusatz von Salpetersäure ganz überflüs ist, und aus anderen Rücksichten ganz vermieden w den mufs.

Das Befeuchten der eingetrockneten Masse dur Chlorwasserstoffsäure geschieht deshalb, weil mehrere Su stanzen während des Eintrocknens, vorzüglich zuletzt, we die Masse anfängt trocken zu werden und die Hitze v stärkt wird, einen Theil ihrer Säure verlieren, und d durch in Wasser zum Theil unlöslich werden. Die Ta erde, die Thonerde und das Eisenoxyd werden vorz lich durch starkes Eintrocknen gröfstentheils in Was unauflöslich. Nur wenn man sie im trocknen Zustan

it Chlorwasserstoffsäure befeuchtet, lösen sie sich nach-
er in hinzugesetztem Wasser auf; dies geschieht aber
icht vollständig, wenn man gleich zu der trocknen Masse
Wasser hinzusetzt, das durch Chlorwasserstoffsäure etwas
auer gemacht worden ist. Man wird in diesem Falle,
wenn viel Eisenoxyd zugegen ist, immer eine röthlich
gefärbte Kieselsäure erhalten, die durch dieses Oxyd ver-
unreinigt ist. Es findet dies nie statt, wenn vor dem
Hinzusetzen des Wassers die trockene Masse erst mit
Chlorwasserstoffsäure behandelt worden ist.

Bestimmung der feuerbeständigen Alkalien
n kieselsäurehaltigen Verbindungen. — Wenn
ine kieselsäurehaltige Substanz durch Schmelzen mit koh-
ensaurem Alkali zersetzt wird, so kann man nachher fast
lle Bestandtheile derselben auf die gewöhnliche Weise
uantitativ bestimmen. Die feuerbeständigen Alkalien aber
rfordern zu ihrer quantitativen Bestimmung, wenn sie in
ieselsäurehaltigen Substanzen zugegen sind, ein anderes
Verfahren. Man zersetzt gewöhnlich in diesem Falle,
wenn man eine hinreichende Menge von der Substanz
at, einen Theil derselben durch kohlensaures Alkali, um
ie Menge der Kieselsäure und die der meisten andern
estandtheile zu bestimmen; einen andern Theil verwen-
et man dann noch zur Bestimmung der feuerbeständigen
lkalien. Hierbei treten indessen manche Schwierigkeiten
in, die besonders Ursache sind, dafs man nach den mei-
ten Methoden, welche in Vorschlag gebracht worden
nd, nie mit der gröfsten Genauigkeit die richtige Menge
er Alkalien erhalten kann, sondern fast immer etwas
weniger bekommt, als in der Substanz wirklich enthal-
n ist.

Man hat mehrere Methoden, um die Alkalien in sol-
hen kieselsäurehaltigen Substanzen, die sich durch Säu-
n nicht zersetzen lassen, quantitativ zu bestimmen. Es
llen nur diejenigen angeführt werden, welche wirklich,
i gehöriger Vorsicht, genaue Resultate geben können.

Man kann zu diesem Zwecke die Substanz entweder d
kohlensaure Baryterde, oder durch Flufsspath, oder d
Fluorwasserstoffsäure zersetzen.

**Zersetzung der kieselsäurehaltigen Ve**
**dungen vermittelst kohlensaurer Baryterd**
Will man die kieselsäurehaltige Substanz durch ko
saure Baryterde zersetzen, so mufs man sie vorhe
fserordentlich fein pulvern, weit feiner noch, als
sie durch kohlensaures Alkali zersetzt werden soll.
wägt dann eine gehörige Menge davon ab, und
sie auf's innigste in einem Platintiegel mit dem Fün
Sechsfachen ihres Gewichts an sehr reiner kohlens
Baryterde zusammen. Es darf diese nicht aus der
lösung eines Baryterdesalzes durch ein feuerbestä
kohlensaures Alkali gefällt worden sein, weil sie
noch etwas von demselben enthalten könnte. U
sich zu diesem Zwecke zu bereiten, darf man zur
lung derselben nur kohlensaures Ammoniak anwen

Das Mengen des Pulvers mit der kohlensaure
ryterde mufs aufserordentlich genau geschehen, weil
von vorzüglich die vollständige Zersetzung abhängt
wird die Verbindung weit schwerer durch kohlen
Baryterde, als durch kohlensaures Kali zersetzt, aus
Grunde, weil das kohlensaure Kali schmilzt, und da
doch, auch bei einer unvollkommeneren Mengung
allen Theilen des Pulvers in Berührung kommt;
Schmelzen mit kohlensaurem Kali wird daher die
bindung fast immer vollkommen zersetzt. Die ko
saure Baryterde schmilzt nicht, wenn man nicht die
bis zum Weifsglühen verstärkt, sondern sintert nur
den kieselsäurehaltigen Substanzen zusammen; dies
schieht auch nur dann, wenn jedes feinste Theilchen
Verbindung mit einer Hülle von kohlensaurer Baryt
umgeben ist. Man mufs daher beim Mengen mit v
Vorsicht zu Werke gehen, und darauf wenigstens
halbe Stunde Zeit verwenden.

Der Platintiegel wird, nach der Mengung, einer sehr
arken Hitze ausgesetzt, die weit stärker sein mufs, als
enn zur Zersetzung kohlensaures Alkali würde ange-
andt worden sein. Je stärker die Hitze hierbei ist,
esto vollkommener erfolgt die Zersetzung. Nach voll-
ändigem Erkalten behandelt man die geglühte Masse so,
s wenn sie mit kohlensaurem Alkali wäre geschmolzen
orden. Es wird die zusammengesinterte Masse in ein
echerglas geschüttet und mit Chlorwasserstoffsäure di-
rirt. Die Säure mufs indessen mit Wasser ziemlich
rdünnt sein, und darf nicht in zu grofsem Ueberschufs
gewandt werden, weil das entstehende Chlorbaryum in
hlorwasserstoffsäure, besonders, wenn diese nicht mit
elem Wasser verdünnt worden ist, sich schwer auflöst.

Nachdem die Zersetzung der geglühten Masse durch
e Säure erfolgt ist, mufs man sorgfältig zusehen, ob
ch unzersetztes Pulver vorhanden; es pflegt dies sehr
t der Fall zu sein, wenn die Mengung der Substanz
it der kohlensauren Baryterde nicht sehr innig gesche-
n ist. Es ist dann oft beinahe besser, wenn die Menge
s unzersetzten Pulvers sehr bedeutend ist und man eine
reichende Quantität von der zu untersuchenden Sub-
anz hat, eine neue Analyse anzufangen. Will man dies
cht, so mufs man durch Schlämmen die leichte, flockig
sgeschiedene Kieselsäure von dem schweren, unzersetz-
n Pulver zu trennen suchen; die unzersetzte Masse wird
nn dem Gewichte nach bestimmt und von der ange-
andten Menge der Substanz abgezogen.

Die Menge der ausgeschiedenen Kieselsäure ist, wenn
ie Zerlegung durch kohlensaure Baryterde bewirkt wor-
en, gröfser, als wenn kohlensaures Kali zur Zersetzung
enommen wird; es hat sich jedoch immer noch eine be-
eutende Menge derselben in der sauren Flüssigkeit auf-
gelöst. Um diese auszuscheiden, verfährt man auf die-
selbe Weise, wie es oben, S. 437., beschrieben worden
ist. Man dampft die Flüssigkeit bis zur vollkommenen

Trocknifs ab. Die trockene Masse wird mit Chlorwasserstoffsäure, welche frei von jeder Spur von Schwefelsäure sein mufs, benetzt und eine halbe Stunde stehen gelassen, damit die Säure ordentlich einwirkt. Hierauf setzt man Wasser hinzu; es bleibt dann die Kieselsäure ungelöst zurück. Man mufs nie versäumen, das Gewicht derselben zu bestimmen, wenn man auch aus einer andern Analyse durch Zersetzung mit kohlensaurem Alkali die Menge der Kieselsäure in der zu untersuchenden Substanz schon erfahren hat. Stimmen die Gewichte beider erhaltenen Mengen von Kieselsäure mit einander überein, so kann man vollkommen überzeugt sein, dafs die Substanz durch kohlensaure Baryterde eben so gut aufgeschlossen sei, wie durch kohlensaures Alkali.

Aus der von der Kieselsäure abfiltrirten chlorwasserstoffsauren Flüssigkeit wird durch Schwefelsäure die Baryterde als schwefelsaure Baryterde gefällt. Man mufs sich hüten, einen grofsen Ueberschufs von Schwefelsäure hinzuzusetzen, denn je weniger überschüssige Schwefelsäure vorhanden ist, um so besser kann nachher die Menge des Alkali's bestimmt werden. Die grofse Masse der erhaltenen schwefelsauren Baryterde wird ausgesüfst; es mufs das Aussüfsen lange fortgesetzt werden, wenn die zu untersuchende Verbindung eine bedeutende Menge von Kalkerde enthält. Ist die Quantität derselben sehr grofs, so pflegt man die schwefelsaure Baryterde nicht so lange auszusüfsen, bis sie keine schwefelsaure Kalkerde mehr enthält, sondern süfst sie nur so lange aus, bis man glaubt, dafs alles schwefelsaure Alkali ausgesüfst sei.

Die abfiltrirte Flüssigkeit wird dann gewöhnlich mit Ammoniak versetzt, wodurch Eisenoxyd und Thonerde ausgeschieden werden. Es ist gut, die Quantitäten derselben einzeln zu bestimmen, und mit denen zu vergleichen, die bei der andern Analyse, wo man die Substanz durch kohlensaures Alkali zerlegte, erhalten wurden. Aus der abfiltrirten Flüssigkeit wird durch oxalsaures Ammo-

niak die aufgelöste schwefelsaure Kalkerde, wenn diese vorhanden ist, gefällt. Wenn nun weder Talkerde, noch Manganoxydul, noch überhaupt, aufser Alkali, andere Bestandtheile, die durch Ammoniak entweder gar nicht, oder nur unvollständig gefällt werden, vorhanden sind, so befinden sich in der Flüssigkeit, die von dem durch oxalsaures Ammoniak entstandenen Niederschlag abfiltrirt worden ist, als feuerbeständige Bestandtheile nur Alkalien, und zwar im schwefelsauren Zustande. Man dampft die Flüssigkeit bis zur Trocknifs ab, und glüht die trockene Masse, wodurch die ammoniakalischen Salze verflüchtigt werden und saures schwefelsaures Alkali zurückbleibt.

Bei dem Glühen der trockenen Masse mufs man die gröfste Vorsicht anwenden, weil gerade hierbei der gröfste Verlust an Alkali verursacht werden kann. Die trockene Masse enthält nämlich, aufser dem schwefelsauren feuerbeständigen Alkali, schwefelsaures Ammoniak, Chlorwasserstoff-Ammoniak, und auch noch oxalsaures Ammoniak, wenn man die Kalkerde hierdurch gefällt hat. Von diesen Substanzen verfliegt beim Glühen das Chlorwasserstoff-Ammoniak leicht ohne zu schmelzen; auch die kleine Menge des oxalsauren Ammoniaks wird in kohlensaures Ammoniak verwandelt und verjagt, ohne dafs dadurch ein Verlust entstehen kann. Das schwefelsaure Ammoniak aber schmilzt beim Erhitzen, und geräth dann in's Kochen; hierbei sprützt es ziemlich stark und kann leicht einen Verlust des feuerbeständigen schwefelsauren Alkali's bewirken. Je kleiner der Ueberschufs an Schwefelsäure ist, den man angewandt hat, um die Baryterde zu fällen, desto leichter geschieht das Verjagen der ammoniakalischen Salze, weil dann die Menge des schwefelsauren Ammoniaks nur gering ist. Um die trockene Masse zu glühen, wendet man am besten eine geräumige Platinschale an, in welcher die Flüssigkeit auch vorher abgedampft worden ist; in dieser kann am wenigsten durch Sprützen verloren gehen. Wenn dann fast alle flüchtige

Salze verjagt sind, spült man den Rückstand mit Wa
ser in eine kleine tarirte Platinschale oder einen Plati
tiegel, dampft ihn bis zur Trocknifs ab, und glüht ih
Da der Rückstand nun aus saurem schwefelsauren A
kali besteht, so mufs man während des Glühens fest
kohlensaures Ammoniak zu demselben hinzusetzen (S. 3.
man erhält dadurch neutrales schwefelsaures Alkali, de
sen Gewicht man bestimmt, und daraus die Menge d
Alkali's berechnet.

Wenn Talkerde zugleich mit einem Alkali in der
untersuchenden Substanz enthalten ist, so ist die Bestin
mung des Alkali's noch schwieriger und mit noch meh
Verlust verbunden. In diesem Falle setzt man zu de
Flüssigkeit, welche von der oxalsauren Kalkerde abfi
trirt worden ist, und dann an feuerbeständigen Bestan
theilen nur Alkali und Talkerde enthält, die Auflösun
der sehr kleinen Menge von Talkerde hinzu, die vorh
durch Ammoniak gefällt worden ist. Hierauf dampft ma
sie bis zur Trocknifs ab, bestimmt das gemeinschaftlich
Gewicht des schwefelsauren Alkali's und der schwefe
sauren Talkerde, und trennt beide durch eine Auflösun
von essigsaurer Baryterde auf die Weise von einande
wie es oben, S. 38., angegeben worden ist.

Da es so schwierig ist, die Menge des schwefelsau
ren feuerbeständigen Alkali's richtig zu bestimmen, wen
schwefelsaures Ammoniak vorhanden ist, so wählt ma
bei diesen Analysen oft einen andern Gang. Die chlor
wasserstoffsaure Flüssigkeit, die von der Kieselsäure ab-
filtrirt worden ist, wird mit kohlensaurem Ammoniak ver-
setzt; hierdurch werden kohlensaure Baryterde, so wie
Thonerde, Eisenoxyd u. s. w. gefällt. Man erhält da-
durch, nach dem Abdampfen der abfiltrirten Auflösung
und nach dem Glühen der trockenen Masse, das Alkali
als Chlormetall. Diese Methode giebt indessen kein seh
genaues Resultat. Da die kohlensaure Baryterde nich
ganz unauflöslich in Wasser, und die Menge derselben

iiak die aufgelöste schwefelsaure Kalkerde, wenn diese vorhanden ist, gefällt. Wenn nun weder Talkerde, noch Manganoxydul, noch überhaupt, aufser Alkali, andere Bestandtheile, die durch Ammoniak entweder gar nicht, oder nur unvollständig gefällt werden, vorhanden sind, so befinden sich in der Flüssigkeit, die von dem durch oxalsaures Ammoniak entstandenen Niederschlag abfiltrirt worden ist, als feuerbeständige Bestandtheile nur Alkalien, und zwar im schwefelsauren Zustande. Man dampft die Flüssigkeit bis zur Trocknifs ab, und glüht die trockene Masse, wodurch die ammoniakalischen Salze verflüchtigt werden und saures schwefelsaures Alkali zurückbleibt.

Bei dem Glühen der trockenen Masse mufs man die gröfste Vorsicht anwenden, weil gerade hierbei der gröfste Verlust an Alkali verursacht werden kann. Die trockene Masse enthält nämlich, aufser dem schwefelsauren feuerbeständigen Alkali, schwefelsaures Ammoniak, Chlorwasserstoff-Ammoniak, und auch noch oxalsaures Ammoniak, wenn man die Kalkerde hierdurch gefällt hat. Von diesen Substanzen verfliegt beim Glühen das Chlorwasserstoff-Ammoniak leicht ohne zu schmelzen; auch die kleine Menge des oxalsauren Ammoniaks wird in kohlensaures Ammoniak verwandelt und verjagt, ohne dafs dadurch ein Verlust entstehen kann. Das schwefelsaure Ammoniak aber schmilzt beim Erhitzen, und geräth dann in's Kochen; hierbei sprützt es ziemlich stark und kann leicht einen Verlust des feuerbeständigen schwefelsauren Alkali's bewirken. Je kleiner der Ueberschufs an Schwefelsäure ist, den man angewandt hat, um die Baryterde zu fällen, desto leichter geschieht das Verjagen der ammoniakalischen Salze, weil dann die Menge des schwefelsauren Ammoniaks nur gering ist. Um die trockene Masse zu glühen, wendet man am besten eine geräumige Platinschale an, in welcher die Flüssigkeit auch vorher abgedampft worden ist; in dieser kann am wenigsten durch Sprützen verloren gehen. Wenn dann fast alle flüchtige

len, und erhitzt ihn so stark, als es das Silber, ohne zu schmelzen, ertragen kann. Wenn die Masse erkaltet ist, behandelt man sie ganz eben so, als wenn sie, statt mit salpetersaurer Baryterde, mit kohlensaurer Baryterde behandelt worden wäre.

Da die salpetersaure Baryterde schmilzt, so kann sie zwar leichter die vollständige Zersetzung der zu untersuchenden Substanz bewirken, zumal, da die durch's Glühen entstandene Baryterde viel kräftiger wirkt, als die kohlensaure; doch wendet man diese Methode nur bei solchen Substanzen zweckmäſsig an, die nicht fein geschlämmt werden können, wie Glimmer, oder auch bei solchen, die der Einwirkung der kohlensauren Baryterde widerstehen.

Der Silbertiegel, welcher bei diesen Untersuchungen angewandt wird, muſs sehr stark sein, weil ein dünner Tiegel leicht beim Glühen feine Risse erhält, durch welche ein Theil der schmelzenden Masse dringt.

Zersetzung der kieselsäurehaltigen Verbindungen vermittelst Fluſsspaths. — Die Methode, feuerbeständige Alkalien in den kieselsäurehaltigen Substanzen, die sich durch Säuren nicht zersetzen lassen, vermittelst Fluſsspaths quantitativ zu bestimmen, ist von Berzelius zuerst vorgeschlagen worden. Man verfährt hierbei auf folgende Weise: Man mengt einen Theil der fein geschlämmten kieselsäurehaltigen Substanz in einer Platinschale, oder in einem geräumigen Platintiegel sehr innig mit ungefähr 5 Theilen Fluſsspath, der frei von metallischen Beimengungen sein muſs. Es ist nicht nöthig, den Fluſsspath zu schlämmen; er braucht nur fein gepulvert zu sein. Hierauf mengt man, vermittelst eines Platinspatens, so viel reine concentrirte Schwefelsäure hinzu, daſs die Masse zu einem Brei wird. Die Platinschale wird alsdann nach und nach erwärmt; es entwickelt sich Fluorwasserstoffgas und Fluorkieselgas. Man erhöht die Hitze bis zum schwachen Glühen des Platingefäſses, um alle

freie Schwefelsäure zu verjagen. Die Kieselsäure der zu untersuchenden Substanz wird verflüchtigt. Wenn Thonerde zugegen ist, so hat sie sich zwar mit der Schwefelsäure verbunden, doch ist durch das schwache Glühen ein Theil der Schwefelsäure verjagt worden, weshalb die Thonerde, bei Behandlung mit Wasser, gröſstentheils ungelöst zurückbleibt.

Da es indessen oft wichtig ist, die Menge derselben zu bestimmen, so befeuchtet man, nach Verjagung der freien Schwefelsäure, die schwach geglühte Masse gleichmäſsig mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure, und läſst diese eine Stunde hindurch, oder länger, kalt darauf einwirken. Dann spült man das Ganze mit Wasser in ein Becherglas, gieſst mehr Wasser hinzu, und läſst es längere Zeit damit warm digeriren. Was ungelöst zurückbleibt, besteht vorzüglich aus schwefelsaurer Kalkerde; sie wird abfiltrirt und ausgesüſst.

Um zu sehen, ob der Rückstand hinlänglich ausgesüſst ist, setzt man, wenn Thonerde in der zu untersuchenden Substanz enthalten war, zu einem Theile des zuletzt erhaltenen Aussüſsungswassers Ammoniak. Entsteht dadurch ein Niederschlag von Thonerde, so muſs man mit dem Aussüſsen so lange fortfahren, bis in dem Aussüſsungswasser durch Ammoniak nicht mehr die Gegenwart von Thonerde zu entdecken ist. Die geprüften Aussüſsungswasser dürfen nicht fortgeworfen werden, sondern müssen zu der filtrirten chlorwasserstoffsauren Flüssigkeit gesetzt werden.

Diese übersättigt man darauf mit Ammoniak, und filtrirt den entstandenen Niederschlag so schnell wie möglich ab, damit er nicht durch kohlensaure Kalkerde verunreinigt wird. Bei der groſsen Menge der aufgelösten schwefelsauren Kalkerde ist es übrigens bei dem Ueberschusse von Ammoniak in der Flüssigkeit schwer, zu vermeiden, daſs sich nicht kohlensaure Kalkerde bilde. Der Niederschlag enthält die ganze Menge der Thonerde und

freie Schwefelsäure zu verjagen. Die Kieselsäure der zu untersuchenden Substanz wird verflüchtigt. Wenn Thonerde zugegen ist, so hat sie sich zwar mit der Schwefelsäure verbunden, doch ist durch das schwache Glühen ein Theil der Schwefelsäure verjagt worden, weshalb die Thonerde, bei Behandlung mit Wasser, gröſstentheils ungelöst zurückbleibt.

Da es indessen oft wichtig ist, die Menge derselben zu bestimmen, so befeuchtet man, nach Verjagung der freien Schwefelsäure, die schwach geglühte Masse gleichmäſsig mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure, und läſst diese eine Stunde hindurch, oder länger, kalt darauf einwirken. Dann spült man das Ganze mit Wasser in ein Becherglas, gieſst mehr Wasser hinzu, und läſst es längere Zeit damit warm digeriren. Was ungelöst zurückbleibt, besteht vorzüglich aus schwefelsaurer Kalkerde; sie wird abfiltrirt und ausgesüſst.

Um zu sehen, ob der Rückstand hinlänglich ausgesüſst ist, setzt man, wenn Thonerde in der zu untersuchenden Substanz enthalten war, zu einem Theile des zuletzt erhaltenen Aussüſsungswassers Ammoniak. Entsteht dadurch ein Niederschlag von Thonerde, so muſs man mit dem Aussüſsen so lange fortfahren, bis in dem Aussüſsungswasser durch Ammoniak nicht mehr die Gegenwart von Thonerde zu entdecken ist. Die geprüften Aussüſsungswasser dürfen nicht fortgeworfen werden, sondern müssen zu der filtrirten chlorwasserstoffsauren Flüssigkeit gesetzt werden.

Diese übersättigt man darauf mit Ammoniak, und filtrirt den entstandenen Niederschlag so schnell wie möglich ab, damit er nicht durch kohlensaure Kalkerde verunreinigt wird. Bei der groſsen Menge der aufgelösten schwefelsauren Kalkerde ist es übrigens bei dem Ueberschusse von Ammoniak in der Flüssigkeit schwer, zu vermeiden, daſs sich nicht kohlensaure Kalkerde bilde. Der Niederschlag enthält die ganze Menge der Thonerde und

des Eisenoxyds; man bestimmt die Mengen beider, um sie mit denen zu vergleichen, die man bei der andern Analyse, wo man die Substanz mit kohlensaurem Kali zersetzte, erhalten hat. Hierbei ist indessen zu berücksichtigen, dafs noch fast immer im Niederschlage Kalkerde enthalten ist. Es ist daher nöthig, denselben in Chlorwasserstoffsäure aufzulösen, und die Thonerde und das Eisenoxyd noch einmal durch Ammoniak zu fällen.

Aus der von der Thonerde und dem Eisenoxyd abfiltrirten Flüssigkeit wird durch oxalsaures Ammoniak die Kalkerde der aufgelösten schwefelsauren Kalkerde gefällt. Die von der oxalsauren Kalkerde getrennte Auflösung dunstet man bis zur Trocknifs ab, und glüht die trockene Masse; es bleibt das Alkali im sauren schwefelsauren Zustande zurück, welches noch mit kohlensaurem Ammoniak behandelt wird. Das Glühen der trockenen Masse ist bei dieser Analyse mit weniger Schwierigkeiten verbunden, da die Menge des schwefelsauren Ammoniaks hier gewöhnlich nicht so bedeutend ist, als wenn die kieselsäurehaltige Substanz durch kohlensaure oder salpetersaure Baryterde behandelt worden ist.

Die Methode, die kieselsäurehaltigen Substanzen durch Flufsspath aufzuschliefsen, ist anwendbarer, das Alkali aus denselben darzustellen, als die Quantität desselben zu bestimmen.

Zersetzung der kieselsäurehaltigen Verbindungen vermittelst Fluorwasserstoffsäure. — Hat man eine Platinretorte, so kann man die kieselsäurehaltigen Substanzen, die sich durch Säuren nicht zerlegen lassen, um das Alkali in ihnen zu bestimmen, durch Fluorwasserstoffsäure zersetzen. Die Anwendung der Fluorwasserstoffsäure hat sehr viele Vorzüge vor der des Flufsspaths, da man dann, aufser der Kieselsäure, auch alle Bestandtheile der Substanz, selbst die Kalkerde, bestimmen kann. Es giebt diese Methode, die auch zuerst Berzelius vorgeschlagen hat, das genaueste Resultat, und

und zwar in weit kürzerer Zeit, als wenn die Substanz durch Flufsspath aufgeschlossen wird, da im letzteren Falle das Aussüfsen der grofsen Masse von schwefelsaurer Kalkerde sehr lange dauert. Man mufs sich indessen zu jeder Analyse eine recht concentrirte Fluorwasserstoffsäure frisch bereiten, weil diese Säure nicht aufbewahrt werden kann, und durch längeres Stehen bald von ihrer Stärke verliert.

Um die Fluorwasserstoffsäure zu bereiten, nimmt man gepulverten Flufsspath, der frei von metallischen Einmengungen, besonders frei von Kupferkies sein mufs; es wird dieser in dem unteren Theile der Retorte, deren oberer Theil abgenommen werden kann, mit so viel Schwefelsäure übergossen, dafs beim Umrühren mit einem Platinspaten ein dicker Brei entsteht. Man setzt darauf den oberen Theil der Retorte auf den unteren, und führt den Hals derselben in einen Platintiegel, in welchem etwas Wasser enthalten ist. Der Hals der Retorte mufs die Oberfläche des Wassers so berühren, dafs ein Theil des Halses über, ein anderer Theil desselben unter dem Wasserspiegel steht. Durch die schwache Hitze einer kleinen Weingeistlampe destillirt man die Säure über; man fährt hiermit so lange fort, bis die wäfsrige Säure im Platintiegel, nach Entfernung der Retorte, stark rauchend ist, denn nur eine rauchende Säure kann eine vollständige Zersetzung der zu untersuchenden kieselsäurehaltigen Substanz bewirken.

Mit dieser Säure übergiefst man nach und nach das gewogene sehr feine Pulver der Substanz; am besten geschieht dies in einer geräumigen Platinschale, denn die Einwirkung ist so heftig, dafs die Säure gewöhnlich in's Kochen kommt und ein Sprützen veranlafst, wodurch ein Verlust entstehen könnte, wenn die Zersetzung in einem sehr kleinen Platingefäfse würde bewirkt werden. Man rührt das Ganze mit einem Platinspaten oft um, und setzt dann behutsam Schwefelsäure hinzu; hierauf wird bei ei-

ner anfangs sehr geringen, aber nach und nach vers
ten Hitze Alles bis zur Trocknifs abgedampft. Im
fange verflüchtigt sich Kieselfluorgas und Fluorwa
stoffgas; die überschüssig zugesetzte Schwefelsäure
erst bei erhöhter Hitze fort, wobei die Platinschal
dem Boden schwach glühen mufs. Nach dem Erk
wird die trockene Masse mit concentrirter Chlorwa
stoffsäure befeuchtet; wenn diese hinlängliche Zeit e
wirkt hat, setzt man Wasser hinzu, wodurch gewöh
Alles, bis auf einen geringen Rückstand von unze
tem Steinpulver, aufgelöst wird. Dieses läuft beim
triren oft mit der Flüssigkeit durch's Filtrum; wenn
indessen vorher erwärmt wird, läfst sie sich besser
ren. Oft ist indessen ein wiederholtes Filtriren n
um das Steinpulver vollständig von der Flüssigke
trennen. Man trocknet und glüht dasselbe, bestimmt
Gewicht, und zieht es von dem der zur Analyse
wandten Substanz ab. — Man kann auch dieses u
setzte Steinpulver von neuem mit Fluorwasserstoff
behandeln, um es vollständig aufzulösen; dann br
man dasselbe nicht zu filtriren, sondern nur sorgfält
klare Flüssigkeit von demselben abzugiefsen.

Die filtrirte schwefelsaure und chlorwasserstoff
Auflösung enthält nun alle Bestandtheile der zu unt
chenden Substanz, die Kieselsäure ausgenommen.
Analyse derselben geschieht so, wie es im Vorherg
den oft aus einander gesetzt worden ist. Wenn Kalk
sich in der Substanz befindet, so kann auch diese
ständig bestimmt werden; da indessen die schwefels
Kalkerde in Wasser schwer auflöslich ist, so mufs
unlösliche Rückstand so lange mit Wasser ausgesüfst
den, bis alle schwefelsaure Kalkerde vollständig aufg
worden ist. — Das Alkali kann nach dieser Met
sehr gut und sehr genau bestimmt werden, da in
Fällen die Menge des schwefelsauren Ammoniaks,

vom schwefelsauren feuerbeständigen Alkali verjagt werden mufs, nur sehr gering sein kann.

Laurent hat die Methode, die kieselsäurehaltigen Substanzen vermittelst Fluorwasserstoffsäure zu zerlegen, auf die Weise verändert, dafs er das Mineralpulver mit Wasser anrührt, und in dieses die Dämpfe der Fluorwasserstoffsäure leitet. Diese Veränderung scheint indessen in den meisten Fällen keine Verbesserung der älteren Methode zu sein, da bisweilen sich leicht etwas von dem unzersetzten Pulver des Minerals innerhalb des Retortenhalses ansetzen könnte.

Es werden nicht alle kieselsäurehaltigen Substanzen durch Fluorwasserstoffsäure vollständig zerlegt. Man kann jedoch die unvollständige Zerlegung gleich daran bemerken, dafs beim Uebergiefsen der Substanz mit der rauchenden Säure keine starke Einwirkung und keine sehr starke Hitze entsteht. Von den Substanzen, die der Zersetzung durch kohlensaures Alkali widerstehen, hat man Ursache zu glauben, dafs sie auch der Einwirkung der Fluorwasserstoffsäure widerstehen. Will man in solchen Substanzen den Gehalt an feuerbeständigem Alkali bestimmen, so geschieht dies am besten durch Zerlegung mit kohlensaurer Baryterde, auf eine Weise, welche weiter unten beschrieben werden wird.

Um sich zu diesen Analysen Fluorwasserstoffsäure zu bereiten, darf man sich keiner Retorte von Blei bedienen, da dann nicht vermieden werden kann, dafs die gebildete Säure etwas Bleioxyd aufgelöst enthält. Der untere Theil der Retorte könnte indessen aus Blei bestehen, wenn nur der obere mit dem Halse von Platin ist.

Da die Zersetzung der kieselsäurehaltigen Verbindungen vermittelst Fluorwasserstoffsäure so viele Vorzüge vor andern Methoden hat, so ist es in vielen Fällen rathsam, wenn man sehr genaue Resultate erhalten will, kie-

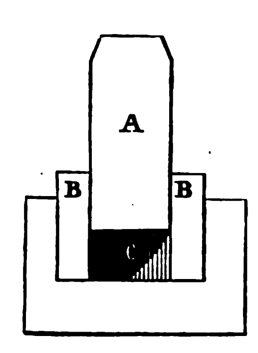
selsäurehaltige Verbindungen, wenn dieselben auch keine feuerbeständige Alkalien als Bestandtheile enthalten, und welche der Einwirkung der Chlorwasserstoffsäure widerstehen, auf die beschriebene Weise durch Fluorwasserstoffsäure zu zersetzen, wenn man im Besitz einer Platinretorte ist. Es ist aber dann wohl gut, eine neue Menge der kieselsäurehaltigen Verbindung vermittelst kohlensauren Alkali's zu zerlegen, um unmittelbar, und nicht durch den Verlust, die Menge der Kieselsäure zu erhalten.

Zersetzung der kieselsäurehaltigen Verbindungen vermittelst Kali- oder Natronhydrats, oder durch kohlensaure Baryterde bei Weifsglühhitze. — Es mufs nun noch von der Analyse der kieselsäurehaltigen Substanzen geredet werden, die der Einwirkung des kohlensauren Alkali's widerstehen. Von den Verbindungen, die in der Natur vorkommen, gehören nur wenige hierher. Es zeichnen sich diese Substanzen durch eine sehr grofse Härte aus, weshalb schon bei dem Reiben derselben in einem Achatmörser dadurch Schwierigkeiten entstehen, dafs dabei viel von der Masse des Mörsers abgerieben wird, wovon die Menge schwer anzugeben ist. Da indessen fast alle diese Substanzen durch wäfsrige Fluorwasserstoffsäure nicht zersetzt zu werden scheinen, so kann man sich einer verdünnten, nicht rauchenden Fluorwasserstoffsäure bedienen, um die abgeriebene Achatmasse, die man für reine Kieselsäure annehmen kann, in derselben aufzulösen; es bleibt dann die zu untersuchende Substanz rein zurück. Man übergiefst das geriebene trockene Pulver in einer Platinschale mit der Säure, rührt es mit einem Platinspaten um, und giefst die Flüssigkeit, wenn sich das Pulver gesetzt hat, ab. Hierauf wäscht man es mit Wasser, und fährt damit so lange fort, bis es blaues Lackmuspapier nicht mehr verändert. Das ausgezogene Pulver wird dann getrocknet.

Man kann sich aber auch zum Zerkleinern dieser

sehr harten Substanzen eines Stahlmörsers bedienen, welchen Abich (Poggendorff's Annalen, Bd. XXIII. S. 309.) zuerst beschrieben hat. — Sämmtliche Theile dieses Mörsers sind aus dem feinsten englischen Stahl geschmiedet, auf das Feinste polirt und genau an einander gepafst.

Der Stempel *A* ist so in den Ring *B* gefügt, dafs er sich leicht auf und nieder bewegen läfst. Der etwas conische Ring steht in demselben Verhältnisse zum Mörser. Die zu zerkleinernden Stücke werden an den Ort *C* gelegt, und der Stempel durch den leichten Schlag eines hölzernen Hammers heruntergetrieben. Man hebt ihn alsdann ein wenig, und wiederholt den Schlag. Durch Fortsetzung dieses Verfahrens, wobei es gut ist, bisweilen an die Seiten des Mörsers zu klopfen, erhält die zertrümmerte harte Substanz Gelegenheit sich über die ganze untere Fläche des Mörsers zu verbreiten, und während der auf- und niedersteigende Ring jedem Verlust vorbeugt, wird das Pulver allmählig zum höchsten Grade der Feinheit gebracht.




Das so erhaltene Pulver wird nun zur Reinigung von dem während der Operation abgeriebenen Stahl, welcher jedoch im Durchschnitt niemals mehr als ein halbes bis ein Procent beträgt, mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure digerirt.

Zur Zersetzung dieser Substanzen bedient man gewöhnlich sich des Kalihydrats, dessen Anwendung indessen sehr viele Schwierigkeiten hat. Gewöhnlich wendet man nicht trocknes Kalihydrat an, sondern übergiefst das fein geschlämmte Pulver in einem grofsen Silbertiegel mit einer concentrirten Auflösung von Kali, deren Gehalt an Kalihydrat man kennt, und dampft, unter beständigem

Umrühren mit einem Silberspaten, das Ganze bis z
Trocknifs ab, worauf man die eingetrocknete Masse glü
Dies kann nur in einem Silbertiegel geschehen, weil
Platintiegel zu stark vom Kalihydrat angegriffen w
Während des Glühens sprützt die Masse, weshalb
Anfange nur eine geringe Hitze, die nach und nach
stärkt wird, gegeben werden mufs. Wenn das Ko
aufgehört hat, glüht man die Masse so stark, wie es
Silbertiegel nur ertragen kann. Es ist ferner sehr
schwerlich, nach dem Glühen die Masse aus dem T
zu bringen; wendet man dabei gleich Chlorwasser
säure an, so enthält nachher die ausgeschiedene Ki
säure kleine Quantitäten von Chlorsilber.

Diese grofsen Nachtheile, die bei der Anwen
des Kalihydrats statt finden, hat Berzelius (Pog
dorff's Annalen, Bd. IV. S. 132.) auf folgende W
glücklich vermieden. Das geglühte und gewogene P
der zu untersuchenden Substanz wird mit der dreifa
Menge seines Gewichtes an kohlensaurem Kali oder
tron in einem Platintiegel gemengt, und in der Mitte
gemengten Masse eine Vertiefung gemacht. Hierauf
der Tiegel eine Viertelstunde lang gelinde geglüht,
darf die Masse nicht zum Schmelzen kommen. Man
ihn dann erkalten, und legt in die Vertiefung etwas
als einen Theil Kalihydrat oder Natronhydrat. Hi
wird der Tiegel wiederum langsam erhitzt; es zieht
dann das Alkalihydrat allmählig in die poröse Salzm
ein, ohne dabei zu sprützen, was sonst geschieht, in
es sein Wasser verliert. Man verstärkt dann die H
so, dafs der Tiegel weifs glüht. Der Platintiegel
dadurch nicht angegriffen. Die geglühte Masse behan
man nun so, als wenn sie mit kohlensaurem Kali zer
worden wäre.

Statt des Kali- oder Natronhydrats kann man
auch, nach Abich (Poggendorff's Annal., Bd. X

310.), der kohlensauren Baryterde bedienen, wenn man
eselbe, mit dem Steinpulver gemengt, einer so starken
itze aussetzt, dafs dieselbe zum Schmelzen gebracht wird.
as Steinpulver wird mit dem vierfachen Gewichte koh-
nsauren Baryts in einem Platintiegel von beinahe zwei
oll Höhe wohl unter einander gemengt, und erst so
nge über einer Weingeistlampe geglüht, bis die schwach
sammengesinterte Masse anfängt Spalten zu zeigen. Als-
nn wird der Tiegel, fest verschlossen und mit Platin-
aht umwickelt, in einen starken hessischen Tiegel von
va 4 Zoll Höhe gestellt, und dieser, mit einem genau
hliefsenden Deckel versehen, in einen Schmelzofen ge-
acht, wie ihn Sefström zuerst construirt hat (Pog-
ndorff's Annalen, Bd. XV. S. 612.). Man stellt ihn
t auf eine passende Unterlage in solcher Höhe, dafs
n unterer Theil gerade in dem Brennpunkt des Ofens
ht. Nachdem der Tiegel in dem schon vorher erhitz-
Ofen zum mäfsigen Glühen gekommen ist, wird er
zum Deckel mit Kohlen umgeben, und alsdann der
en bis zum Rande mit Coaks von passender Gröfse an-
üllt. Von nun an wird vermittelst des Blasebalges ein
rker Zug fortwährend unterhalten. Sobald nun die
h schnell verzehrenden Coaks bis zum Deckel des Tie-
s herunter gebrannt sind, wird der Ofen von Neuem
üllt. Die nöthige Vorsicht, den hessischen Tiegel in ei-
r Eisenschmelzhitze vor dem Zerschmelzen, und den ein-
chlossenen Platintiegel vor dem Verderben zu schützen,
fs die Erfahrung kennen lehren. Der Zeitpunkt, wenn
r hessische Tiegel weich zu werden anfängt, hängt na-
lich von der Construction des Ofens, so wie von der
schaffenheit der Feuerung ab, und mufs durch Beob-
tung ausgemittelt werden.

Es sind besonders drei Punkte, deren Beobachtung
en günstigen Erfolg sichert. Erstens mufs der hessi-
e Tiegel mit dem Deckel genau an einander passen;

zweitens mufs man ein allzu starkes Blasen vermeiden, und drittens mufs nicht länger als eine Viertelstunde das Schmelzen unterhalten werden.

Noch ehe die letzten Kohlen vollständig niederge-brannt sind, mufs, um das Anhängen der Schlacke und der Unterlage zu vermeiden, der Tiegel herausgenommen und zur allmähligen Erkaltung in Sand gestellt werden. — Deckel und Tiegel sind alsdann so fest an einander ge-schmolzen, dafs sie ein vollkommen geschlossenes Ge-häuse bilden, welches, zertrümmert, den Platintiegel un-gestört und unversehrt enthält.

Ist der Procefs gut von Statten gegangen, so zei sich die Masse vollkommen geschmolzen und von kr stallinischer, mit glänzenden Schüppchen bedeckter Obe fläche. Sie läfst sich leicht vom Tiegel losmachen. Ma behandelt sie mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure gan auf die Weise, wie es schon S. 441. gezeigt worden is Die Auflösung in Säure erfolgt ganz ohne Gasentwick lung, weil die kohlensaure Baryterde durch die stark Hitze ihre Kohlensäure verloren hat.

Auf diese Weise können auch Substanzen, welch keine Kieselsäure enthalten, durch kohlensaure Baryterd zersetzt werden, welche sonst der Einwirkung der stärk sten Reagentien widerstehen, wie Spinell, Pleonast, Gahn und Chromeisenstein.

Die kohlensaure Baryterde ist bei diesen Versuche dem kohlensauren Kali und Natron vorzuziehen, we diese nicht so vollständig die erwähnten Substanzen zer setzen.

Untersuchung der bei Analysen kieselsäu-rehaltiger Verbindungen erhaltenen Kiesel säure. — Wenn man nach einer der oben erwähnte Methoden die Kieselsäure gewonnen hat, so mufs ma nie versäumen, zu prüfen, ob sie auch wirklich rein se Dies mufs besonders nicht vernachlässigt werden bei de Analysen der Substanzen, die sich durch kohlensaur

Kali nicht gut zersetzen lassen. Die Probe nun, die man zu dem Endzwecke bei jeder erhaltenen Menge von Kieselsäure, und vorzüglich bei kleinen Quantitäten, die man durch Auflösen der andern Bestandtheile in Chlorwasserstoffsäure ausgeschieden hat, anzuwenden pflegt, besteht darin, dafs man eine kleine Menge der Kieselsäure mit Soda vor dem Löthrohr auf Kohle schmilzt. Erhält man ein klares farbloses Glas, so ist die erhaltene Kieselsäure entweder ganz rein, oder enthält wenigstens eine nicht sehr grofse Menge von andern Stoffen.

Bei den Analysen solcher kieselsäurehaltigen Substanzen, die sich durch kohlensaures Kali leicht zerlegen lassen, kann man sich in vielen Fällen mit dieser Probe begnügen, da die erhaltene Kieselsäure dann fast immer rein ist. Wenn sich aber die Substanz schwer und nur durch Kalihydrat zerlegen läfst, so mufs die erhaltene Kieselsäure weit sorgfältiger geprüft werden. Es kann in diesem Falle oft noch eine bedeutende Menge von Thonerde in der Kieselsäure enthalten sein, deren Gegenwart sich aber auf diese Weise nicht ausmitteln läfst; denn es kann die Menge der Thonerde ziemlich beträchtlich sein, ohne dafs dadurch beim Zusammenschmelzen der Kieselsäure mit Soda das Glas unklar wird. Der Gehalt der Thonerde in der Kieselsäure kann oft 12 bis 15 Procent betragen, und dennoch kann eine so unreine Kieselsäure, mit Soda zusammengeschmolzen, ein klares Glas geben. Man mufs dann nie unterlassen, einen Theil der erhaltenen Kieselsäure mit einer bedeutenden Menge kohlensauren Kali's zusammenzuschmelzen, die geschmolzene Masse mit Chlorwasserstoffsäure zu behandeln, und die Flüssigkeit bis zur Trocknifs abzudampfen; die trockene Masse wird dann mit Chlorwasserstoffsäure befeuchtet, und hierauf mit Wasser behandelt. Die von der ungelösten Kieselsäure abfiltrirte chlorwasserstoffsaure Flüssigkeit übersättigt man nun mit Ammoniak. Bleibt die Flüssigkeit vollkommen klar, so kann man die Kiesel-

säure für rein annehmen; entsteht indessen ein Niederschlag, so kann dieser nur von einer fremden Substanz herrühren, die mit der Kieselsäure verbunden war. In den meisten Fällen ist dies Thonerde, denn vorzüglich diejenigen kieselsäurehaltigen Substanzen lassen sich oft durch kohlensaures Kali, und selbst durch Kalihydrat nicht vollkommen zersetzen, welche eine zu grofse Menge von Thonerde enthalten.

Die Kieselsäure, welche aus Verbindungen abgeschieden ist, die durch Chlorwasserstoffsäure zersetzt worden sind, mufs ganz besonders noch auf ihre Reinheit untersucht werden. Wenn die Zersetzung der Verbindung nicht ganz vollständig gewesen ist, oder wenn dieselbe mit kleinen Antheilen anderer kieselsaurer Verbindungen innig gemengt war, und diese nur unvollkommen, nach der S. 427. angeführten Methode, vermittelst Schlämmen getrennt worden sind, so findet sich die ganze Menge davon in der abgeschiedenen Kieselsäure, welche indessen sich davon sehr gut durch Behandlung mit einer Auflösung von kohlensaurem Kali oder Natron trennen läfst. Man übergiefst die Kieselsäure, nachdem sie geglüht und gewogen worden ist, mit einer Auflösung des kohlensauren Alkali's, und kocht sie damit. Es geschieht dies am besten in einer Platinschale. Nach dem Kochen läfst man die Flüssigkeit erkalten. Hat sich die ganze Menge der Kieselsäure aufgelöst, so war sie vollkommen rein. Ist dies indessen nicht der Fall, so läfst man die kleinen Mengen der ungelösten Substanz sich gut absetzen, giefst die klare Auflösung ab, und kocht das Ungelöste mit einer neuen Menge von einer Auflösung von kohlensaurem Kali oder Natron, bis dafs nichts mehr davon aufgelöst wird. Man filtrirt alsdann das Unaufgelöste, süfst es aus, bestimmt das Gewicht davon, und zieht es von dem der Kieselsäure ab. — Man nimmt zu diesem Versuche ein solches Uebermaafs von kohlensauren

Alkali, dafs nach dem Erkalten die Auflösung der Kieselsäure nicht gelatinirt.

Die Kieselsäure, die aus Verbindungen ausgeschieden worden ist, welche nur durch Schmelzen mit kohlensaurem Alkali zerlegt werden können, kann auf diese Weise auch geprüft werden, wenn die Verbindung sich schwer durch das kohlensaure Alkali zersetzen liefs. Ein Gehalt von Thonerde indessen kann darin nicht auf diese Weise, sondern nur auf die oben angeführte gefunden werden, da die Thonerde durch Kochen mit einer concentrirten Auflösung von feuerbeständigem kohlensauren Alkali aufgelöst werden kann.

Durch die Methoden, welche im Vorhergehenden angegeben sind, läfst sich die Trennung der Kieselsäure von den meisten Basen leicht bewerkstelligen. Es ist schon im ersten Theile dieses Werkes angeführt worden, dafs in den meisten in der Natur vorkommenden kieselsäurehaltigen Verbindungen die Kieselsäure fast immer mit denselben Basen verbunden ist. Diese Basen sind Thonerde, Kalkerde, Talkerde, Eisenoxydul, gröfsere oder geringere Mengen von Manganoxydul und ein Alkali. Da sie sämmtlich in Chlorwasserstoffsäure auflöslich sind, so sind sie immer in der chlorwasserstoffsauren Auflösung, die von der Kieselsäure abfiltrirt wird, enthalten. Löst sich die Base in künstlich dargestellten kieselsauren Verbindungen in Chlorwasserstoffsäure nicht auf, wie Silberoxyd, oder auch Bleioxyd, so bedient man sich, wie dies schon früher bemerkt worden ist, statt der Chlorwasserstoffsäure, der Salpetersäure. Nur bei der quantitativen Trennung der Kieselsäure von einigen wenigen Basen und Säuren, welche in einigen in der Natur vorkommenden kieselsäurehaltigen Verbindungen enthalten sind, sind besondere Vorsichtsmaafsregeln zu beobachten, von denen hier noch geredet werden soll.

Bestimmung des Wassers in kieselsauren

Verbindungen. — Viele von den in der Natur vorkommenden kieselsauren Verbindungen enthalten Wasser. Fast alle kieselsauren Verbindungen, die Wasser enthalten, lassen sich durch Chlorwasserstoffsäure zersetzen. Man bestimmt die Menge des Wassers in den meisten Fällen durch den Gewichtsverlust, den eine gewogene Menge der Verbindung beim Glühen in einem kleinen Platintiegel erleidet. Durch das Glühen verliert indessen die kieselsäurehaltige Verbindung in sehr vielen Fällen die Eigenschaft, durch Chlorwasserstoffsäure zersetzt zu werden; es muſs daher die weitere Analyse mit einer andern Menge der Substanz angestellt werden. Besitzt man jedoch eine so geringe Menge der Substanz, etwa ein bis zwei Grammen, daſs damit nur eine einzige Untersuchung zur Bestimmung aller Bestandtheile angestellt werden kann, so muſs die Verbindung, nach der Bestimmung des Wassers, mit kohlensaurem Kali, oder durch Fluorwasserstoffsäure aufgeschlossen werden.

Trennung der Phosphorsäure in kieselsauren Verbindungen. — Enthält eine kieselsäurehaltige Substanz Phosphorsäure, und läſst sie sich durch Chlorwasserstoffsäure zersetzen, so ist die ganze Menge der Phosphorsäure in der von der Kieselsäure abfiltrirten Flüssigkeit mit den Basen enthalten, welche mit der Kieselsäure und Phosphorsäure verbunden waren. Man trennt diese von der Phosphorsäure nach Methoden, die im vorhergehenden Abschnitte angegeben sind. Besser ist es indessen, die kieselsäurehaltige Substanz gleich mit drei bis vier Theilen kohlensauren Kali's oder Natrons in einem Platintiegel zu vermischen und damit zu glühen. Wird die kieselsäurehaltige Substanz durch Chlorwasserstoffsäure nicht zersetzt, so muſs man das geschlämmte Pulver in jedem Falle auf diese Weise behandeln. Die geglühte Masse wird mit Wasser übergossen; man filtrirt das Ungelöste ab, und süſst es mit Wasser aus. In der Auflösung befindet sich dann die Phosphorsäure, an Kali

er Natron gebunden; auch ist das überschüssig zuge-
zte kohlensaure Kali noch darin enthalten. Das Un-
löste besteht aus Kieselsäure und den Basen, die in
r zur Untersuchung angewandten Substanz enthalten
ren; es hat sich jedoch noch eine kleine Menge vom
selsauren Kali mit aufgelöst. Man setzt daher zu der
flösung etwas kohlensaures Ammoniak, und läſst sie
vas abdunsten, wobei sich Flocken von Kieselsäure
scheiden; diese werden abfiltrirt und nach dem Aus-
ſsen zu der durch Wasser nicht gelösten Masse hinzu-
fügt. Der ganze Rückstand wird nun mit Chlorwas-
rstoffsäure übergossen, wodurch er leicht zerlegt wird.
ie Kieselsäure scheidet sich gallertartig aus; um aber
ie ganze Menge derselben zu erhalten, dampft man in
iner Platinschale oder Porcellanschale die Auflösung zur
ollkommnen Trockniſs ab, wodurch die Kieselsäure un-
öslich wird. Die trockene Masse befeuchtet man gleich-
mäſsig mit Chlorwasserstoffsäure, und übergieſst sie nach
iniger Zeit mit Wasser. Die ungelöste Kieselsäure wird
bfiltrirt, und in der abfiltrirten Flüssigkeit die Menge
er Basen bestimmt. — Hierbei ist es am besten, die
om Wasser ungelöste Masse auf einem möglichst klei-
en Filtrum zu filtriren, und sie nach dem Aussüſsen mit
em Filtrum mit Chlorwasserstoffsäure zu übergieſsen, da
s schwer ist, sie nach dem Trocknen vollständig und
hne Verlust von demselben loszubringen. Die erhaltene
Kieselsäure wird freilich dann beim Glühen schwarz von
usgeschiedener Kohle, doch gelingt es, die weiſse Farbe
erselben herzustellen, wenn das Glühen beim Zutritt der
uft etwas lange fortgesetzt wird.

Es ist nun in diesem Falle nöthig, noch die Menge
er Phosphorsäure zu bestimmen. Die von dem Rück-
tand abfiltrirte Flüssigkeit wird mit Chlorwasserstoffsäure
bersättigt. Dies muſs vorsichtig geschehen, damit durch
s heftiges Brausen kein Verlust verursacht wird; auch
t man einen zu groſsen Ueberschuſs von Chlorwasser-

stoffsäure zu vermeiden. Es geschieht das Sättigen am besten in einer flachen Schale von Platin oder Porcellan. Hierauf läfst man die saure Flüssigkeit 24 Stunden hindurch ruhig, blofs mit Löschpapier bedeckt, stehen, wodurch die freie Kohlensäure in der Flüssigkeit entweicht. Zur Sicherheit kann man sie nachher noch erhitzen, oder längere Zeit kochen lassen. Wenn dies geschehen ist, giefst man sie in eine Flasche, die mit einem Korke luftdicht verschlossen werden kann, übersättigt sie in derselben mit Ammoniak, und setzt eine Auflösung von Chlorcalcium hinzu; hierauf verkorkt man die Flasche. Die Phosphorsäure wird auf diese Weise als phosphorsaure Kalkerde gefällt. Man läfst die Flasche so lange ruhig stehen, bis der Niederschlag sich gut gesetzt hat; dann wird die über demselben stehende Flüssigkeit schnell fil trirt. Hierauf bringt man den Niederschlag auf das Fi trum und süfst ihn schnell aus. Da bei der Fällung d phosphorsauren Kalkerde die atmosphärische Luft abg halten worden ist, so kann sie nicht durch kohlensau Kalkerde verunreinigt sein. Wenn sie völlig getrockn ist, glüht man sie und bestimmt das Gewicht derselbe hierauf zersetzt man sie durch Schwefelsäure, und fü noch Spiritus hinzu. Aus dem Gewichte der gebildete schwefelsauren Kalkerde erfährt man dann den Gehalt a trockner Phosphorsäure.

Enthält eine zu untersuchende Substanz Phospho säure, sehr viel Thonerde und nur wenig Kieselsäure, s mufs man noch vor dem Schmelzen mit kohlensaurem Al kali so viel Kieselsäure hinzusetzen, dafs ungefähr $1\frac{1}{2}$ Theil Kieselsäure mit 2 Theilen phosphorsaurer Thonerde in de geglühten Masse enthalten sind. Die hinzuzusetzende Kie selsäure mufs vorher in einem bedeckten Platintiegel g glüht, und nach dem Erkalten sehr genau gewogen we den. Es wird das Gewicht derselben nachher von de der ganzen Menge Kieselsäure abgezogen, welche ma durch die Analyse erhält.

Trennung der Schwefelsäure und des Schwefels in kieselsauren Verbindungen. — Wenn Schwefelsäure in der zu untersuchenden kieselsäurehaltigen Verbindung enthalten ist, und diese sich im gepulverten Zustande durch Chlorwasserstoffsäure zersetzen läfst, so befindet sich die ganze Menge der Schwefelsäure in der von der Kieselsäure abfiltrirten Flüssigkeit. Man schlägt sie durch eine Auflösung von Chlorbaryum nieder, und bestimmt auf die gewöhnliche Weise aus dem Gewichte der erhaltenen schwefelsauren Baryterde die Menge der Schwefelsäure. Aus der hiervon abfiltrirten Flüssigkeit fällt man zuerst durch Schwefelsäure die überschüssig hinzugesetzte Baryterde, und bestimmt dann die Basen, welche in der Verbindung zugegen sind.

Läfst sich die kieselsäurehaltige Substanz, in der sich Schwefelsäure befindet, durch Chlorwasserstoffsäure nicht zersetzen, so wird sie im geschlämmten Zustande mit kohlensaurem Kali oder Natron geglüht. Die geglühte Masse behandelt man dann mit Wasser, wodurch das entstandene schwefelsaure Alkali und das überschüssige kohlensaure Alkali aufgelöst wird. Die Auflösung macht man darauf durch Chlorwasserstoffsäure vorsichtig sauer, und fällt die Schwefelsäure durch eine Auflösung von Chlorbaryum. Die ungelöst zurückgebliebene Masse wird durch Chlorwasserstoffsäure zerlegt. Man hat hierbei überhaupt die Vorsichtsmaafsregeln zu beobachten, die bei der Analyse solcher kieselsäurehaltigen Substanzen, welche Phosphorsäure enthalten, befolgt werden müssen, und die so eben angegeben worden sind.

Enthält eine zu untersuchende kieselsäurehaltige Substanz Schwefel, verbunden mit einem Metalle zu Schwefelmetall, und läfst sie sich durch Säuren zersetzen, so ist es am besten, die Verbindung fein zu pulvern und mit rauchender Salpetersäure auf die Weise zu behandeln, wie es S. 347. angeführt wurde; es wird hierdurch aller Schwefel in Schwefelsäure verwandelt. Man filtrirt

die Kieselsäure zuerst ab, und verfährt dann auf die Weise wie es so eben angegeben ist. C. G. Gmelin bediente sich dieser Methode bei der Analyse des Helvins (Poggendorff's Annalen, Bd. III. S. 58.).

Statt der Behandlung mit rauchender Salpetersäure kann auch die gepulverte kieselsäurehaltige Substanz mit einer Mengung von salpetersaurem und kohlensaurem Alkali innig gemengt und geschmolzen werden. Die geschmolzene Masse wird mit Wasser aufgeweicht, und auf die Weise behandelt, wie es S. 460. bei der Bestimmung der Phosphorsäure in kieselsäurehaltigen Verbindungen angeführt worden ist. Die von der ungelösten Verbindung der Kieselsäure mit den Basen abfiltrirte Flüssigkeit wird mit Chlorwasserstoffsäure übersättigt, und die Schwefelsäure, vermittelst einer Auflösung von Chlorbaryum, als schwefelsaure Baryterde gefällt. Mit dem Ungelösten verfährt man, wie oben angeführt worden. — Diese Methode ist besonders anzuwenden, wenn die kieselsäurehaltige Substanz schwer oder gar nicht durch Chlorwasserstoffsäure zersetzt werden kann.

Enthält eine kieselsäurehaltige Verbindung, die sich durch Chlorwasserstoffsäure zersetzen läfst, Schwefelsäure und ein Schwefelmetall, so wird ein bestimmter Theil der Verbindung mit rauchender Salpetersäure behandelt, und die Menge der in der Verbindung enthaltenen Schwefelsäure, und der, die durch Oxydation des Schwefelmetalls entstanden ist, nach Abscheidung der Kieselsäure, vermittelst einer Auflösung von Chlorbaryum bestimmt. Ein anderer gewogener Theil der Verbindung wird darauf in gepulvertem Zustande durch Chlorwasserstoffsäure zersetzt, wodurch gewöhnlich das Schwefelmetall, unter Entwickelung von Schwefelwasserstoffgas, zersetzt wird. Nach Abscheidung der Kieselsäure fällt man in der davon getrennten Flüssigkeit die Schwefelsäure, und zieht die Menge derselben von der ab, welche bei der andern Analyse vermittelst Salpetersäure erhalten wurde, wodurch sich die

Men-

Menge der Schwefelsäure ergiebt, die durch Oxydation des Schwefelmetalls entstanden ist. — Es ist hierbei die Vorsicht zu beobachten, bei der Zersetzung der Verbindung vermittelst Chlorwasserstoffsäure so viel wie möglich den Zutritt der Luft abzuhalten, nach der Zersetzung die ausgeschiedene Kieselsäure bald zu filtriren, und die Schwefelsäure bald zu fällen.

Trennung des Chromoxyds in kieselsauren Verbindungen. — Enthält eine kieselsäurehaltige Substanz Chromoxyd, und läfst sie sich durch Chlorwasserstoffsäure leicht zerlegen, so ist die Analyse derselben nicht mit grofsen Schwierigkeiten verknüpft. Das Chromoxyd befindet sich dann neben den andern Basen in der von der Kieselsäure abfiltrirten Flüssigkeit, und wird von diesen nach Methoden getrennt, die im Vorhergehenden schon angegeben sind.

Läfst sich indessen die Verbindung durch Chlorwasserstoffsäure nicht zersetzen, so wird sie auf die gewöhnliche Weise im Platintiegel mit kohlensaurem Kali geglüht. Die geglühte Masse übersättigt man in einem Glase mit Chlorwasserstoffsäure auf die bekannte Weise, und erhitzt darauf das Ganze; die während des Glühens gebildete Chromsäure wird dann zu Chromoxyd reducirt. Um die Reduction zu beschleunigen, ist es gut, zur Chlorwasserstoffsäure etwas Alkohol hinzuzufügen. Die auf die gewöhnliche Weise abgeschiedene Kieselsäure ist indessen dann, nach Trolle-Wachtmeister (*Vetenskaps Academiens Handlingar*, 1825, *pag*. 217.), nicht weifs, sondern durch Chrom dunkelbraun gefärbt. Um die Kieselsäure ganz rein zu erhalten, mufs man sie noch einmal mit kohlensaurem Alkali im Platintiegel auf dieselbe Weise wie die kieselsaure Verbindung glühen, die geglühte Masse mit Chlorwasserstoffsäure und Alkohol behandeln, das Ganze darauf bis zur Trocknifs abdampfen, und die trockene Masse mit Chlorwasserstoffsäure befeuchten; nach der Behandlung mit Wasser bleibt dann

reine Kieselsäure zurück. Die hiervon abfiltrirte F
sigkeit, die Chromoxyd enthält, wird mit der frühe
haltenen vermischt. Bei der ferneren Analyse wird
Chromoxyd mit Eisenoxyd, oder auch mit Thonerd
meinschaftlich gefällt; hiervon trennt man es dann
die Weise, wie es S. 293. und 296. angegeben ist.

Trennung der Vanadinsäure von der K
selsäure. — Die Kieselsäure hängt hartnäckiger al
dere Substanzen der Vanadinsäure an. In Verbin
mit letzterer ist sie in Säuren und Alkalien löslich,
wenn man sie einmal durch Einwirkung letzterer
schieden hat, so befindet sie sich beim Auswasch
demselben Zustande der Löslichkeit, wie die aus F
kiesel durch Wasser ausgefällte Kieselsäure.

Es giebt keine andere Methode, die Kieselsäure
der Vanadinsäure vollständig abzuscheiden, als die,
man die Verbindung der Kieselsäure mit Vanadinsäu
concentrirter Schwefelsäure übergiefst, und dann F
wasserstoffsäure hinzusetzt, diese alsdann mit der
selsäure abdunstet, und bei verstärkter Hitze darau
Schwefelsäure abtreibt, worauf die Vanadinsäure rei
rückbleibt.

Trennung der Vanadinsäure und der P
phorsäure von der Kieselsäure. — Die Van
säure bildet mit der Phosphorsäure und der Kiesel
Doppelverbindungen, welche krystallisiren, im W
löslich sind, und die auf die Weise quantitativ anal
werden können, dafs man zuerst durch geringes Erhi
das Krystallisationswasser bestimmt, dann das Salz
einer Auflösung von kohlensaurem Ammoniak behan
wobei die Kieselsäure zurückbleibt, deren Menge
bestimmt, darauf den Ueberschufs von kohlensaurem
moniak abdunstet, und das vanadinsaure Ammoniak
phosphorsauren auf die Weise trennt, wie es S. 400.
gegeben worden ist.

Trennung der Titansäure in kieselsau

Verbindungen. — Mit vielen Schwierigkeiten ist die Trennung der Kieselsäure von der Titansäure verbunden. Ist die Verbindung, welche beide Substanzen enthält, von der Art, dafs sie durch Chlorwasserstoffsäure zersetzt werden kann, so wird sie damit im fein gepulverten, oder, wenn es nöthig ist, im geschlämmten Zustande digerirt. Die Digestion mufs aber in der Kälte geschehen, oder nur durch eine so gelinde Wärme unterstützt werden, dafs dadurch die in der Chlorwasserstoffsäure aufgelöste Titansäure nicht ausgeschieden wird; denn wenn diese sich einmal ausgeschieden hat, löst sie sich nicht in einem Uebermaafse der Chlorwasserstoffsäure wieder auf. Wenn dann die Verbindung vollständig aufgeschlossen ist, wird die unaufgelöste Kieselsäure abfiltrirt und ihrer Menge nach bestimmt. Aus der abfiltrirten Flüssigkeit fällt man die Titansäure durch Ammoniak. Die kleine Quantität von Kieselsäure, welche gemeinschaftlich mit der Titansäure durch die Chlorwasserstoffsäure aufgelöst wird, kann hierbei nur schwierig bestimmt werden; sie ist indessen gering und kann nur weniger als 1 Procent betragen. — Bei dieser Trennung mufs die Vorsicht beobachtet werden, dafs man die Kieselsäure nur mit kaltem, und nicht mit warmem Wasser aussüfst; vorzüglich aber mufs man darauf sehen, dafs bei der Digestion der zu untersuchenden Substanz mit Chlorwasserstoffsäure die Wärme möglichst gering bleibt, weil sonst dadurch etwas Titansäure in einem Zustande, in welchem sie in Chlorwasserstoffsäure nicht löslich ist, sich fällen könnte.

Schwieriger ist die Trennung der Kieselsäure von der Titansäure in Verbindungen, die durch Säuren nicht angegriffen werden. Man bedient sich folgender Methode hierzu: Man schmilzt die fein geschlämmte Verbindung in einem Platintiegel mit kohlensaurem Kali oder kohlensaurem Natron auf die Weise zusammen, wie es oben gezeigt worden ist. Die geschmolzene Masse wird mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure übergossen; man setzt nach-

her diese Säure im Ueberschusse hinzu, und verdünnt di
Flüssigkeit mit Wasser. Die geschmolzene Substanz lös
sich dann auf. Man darf die Einwirkung der Säure au
die geschmolzene Masse nicht durch Wärme unterstützen
Es bleiben noch Flocken von Kieselsäure ungelöst zu
rück; die gröfsere oder geringere Menge derselben häng
von der gröfseren oder geringeren Menge des kohlensau
ren Alkali's, womit die Verbindung zusammen geschmol
zen worden ist, und der gröfseren oder geringeren Ve
dünnung der hinzugefügten Säure ab. Die Titansäur
wird völlig aufgelöst. Man filtrirt die ungelöst gebli
bene Kieselsäure ab, und süfst sie mit kaltem Wass
aus. Die abfiltrirte Flüssigkeit übersättigt man mit Am
moniak, wodurch die Titansäure gemeinschaftlich mit d
Kieselsäure gefällt wird. Der Niederschlag wird abf
trirt und mit kaltem Wasser ausgesüfst. Hierauf lä
man ihn vollkommen trocknen, was jedoch nur an d
Luft, und nicht an einer warmen Stelle geschehen da
Nach dem Trocknen digerirt man den Niederschlag m
concentrirter Chlorwasserstoffsäure in der Kälte; hi
durch wird die Titansäure aufgelöst, während die Ki
selsäure ungelöst zurückbleibt. Sobald die Auflösung d
Titansäure erfolgt ist, wird die Kieselsäure abfiltrirt u
mit kaltem Wasser ausgesüfst. Man darf die saure Au
lösung der Titansäure nicht lange über der ungelöst
Kieselsäure stehen lassen, weil nach längerer Zeit si
etwas Titansäure daraus ausscheiden könnte. Man fä
dann aus der abfiltrirten Flüssigkeit die Titansäure durch
Ammoniak; die gefällte Titansäure wird getrocknet, ge
glüht und darauf dem Gewichte nach bestimmt. — Die
Flüssigkeit, welche von dem Niederschlage abfiltrirt wor
den ist, der aus Kieselsäure und Titansäure bestand, ent
hält noch eine geringe Menge Kieselsäure, so wie all
die Bestandtheile der zu untersuchenden Substanz, di
sich durch Ammoniak nicht fällen lassen. Um die Kie
selsäure aus derselben zu gewinnen, übersättigt man si

mit Chlorwasserstoffsäure, und verdampft sie bis zur Trocknifs.

Sind indessen in der zu untersuchenden Verbindung zugleich noch Bestandtheile enthalten, die mit der Titansäure durch Ammoniak gefällt werden, wie z. B. Eisenoxyd u. s. w., so wird die Untersuchung noch schwieriger. Es lösen sich diese Substanzen mit der Titansäure in der Chlorwasserstoffsäure auf; sie werden in der Auflösung von dieser auf die Weise getrennt, wie es S. 251. gezeigt worden ist.

Hat man bei dieser Untersuchung die Kieselsäure gemeinschaftlich mit der Titansäure vermittelst Ammoniak gefällt, und enthält die Substanz Kalkerde, so mufs jener Niederschlag möglichst schnell beim Ausschlufs der Luft filtrirt werden. In der abfiltrirten Flüssigkeit fällt man die Kalkerde durch die Auflösung eines oxalsauren Salzes.

Es ist nothwendig, die ausgeschiedene Kieselsäure zu prüfen, ob sie rein von Titansäure sei. Dies kann schon vermittelst des Löthrohrs geschehen, wenn man die erhaltene Kieselsäure mit Phosphorsalz auf Kohle lange in der innern Flamme behandelt. Es zeigt sich dann ein Gehalt von Titansäure dadurch, dafs nach dem vollständigen Erkalten die Perle etwas bläulich oder violett wird.

Trennung des Zinnoxyds in kieselsäurehaltigen Verbindungen. — Es findet sich häufig, dafs kieselsäurehaltige Verbindungen kleine Quantitäten von Zinnoxyd enthalten. Wenn diese Substanzen sich durch Chlorwasserstoffsäure nicht zerlegen lassen, und deshalb durch Behandlung mit kohlensaurem Alkali zersetzt werden müssen, so trifft es sich manchmal, dafs bei der ausgeschiedenen Kieselsäure kleine Mengen von Zinnoxyd zurückbleiben. Zuweilen ist dann das Zinnoxyd noch mit einer Erde, namentlich mit Beryllerde, verbunden, wenn diese einen Bestandtheil der zur Untersuchung angewandten Verbindung ausmachte. Man erhält diese

kleine Menge Zinnoxyd sehr leicht, wenn man die Kieselsäure vor dem Glühen mit Schwefelwasserstoff-Ammoniak digerirt; es löst sich dann das Zinn auf. Diese Digestion geschieht am besten auf die Weise, dafs man den Hals des Trichters, auf welchem die Kieselsäure filtrirt worden ist, etwas stark mit Talg beschmiert und auf eine kleine Flasche setzt, die eine enge Mündung hat; er wird so fest darauf gedrückt, dafs die Flasche dadurch luftdicht geschlossen ist. Hierauf übergiefst man die Kieselsäure mit Schwefelwasserstoff-Ammoniak, welches sehr lange mit derselben in Berührung bleibt, da es nicht abfliefsen kann. Wenn man glaubt, dafs alles Zinn aufgelöst ist, nimmt man den Trichter von der Flasche und läfst die Flüssigkeit ablaufen. Die Auflösung des Zinnes wird bis zur Trocknifs abgedampft und die trockene Masse beim Zutritt der Luft stark geglüht; es verwandelt sich dann die kleine Menge des Schwefelzinnes in reines Zinnoxyd.

Wenn sich das Zinnoxyd schon früher in der Chlorwasserstoffsäure aufgelöst hat, so fällt man es am besten aus der von der Kieselsäure abfiltrirten sauren Flüssigkeit durch einen Strom von Schwefelwasserstoffgas; die kleine Menge des gefällten Schwefelzinns wird dann geglüht, und dadurch in Zinnoxyd verwandelt.

Trennung des Kupferoxyds in kieselsauren Verbindungen. — Enthält eine kieselsäurehaltige Substanz Kupferoxyd, so ist es am besten, dies nach Abscheidung der Kieselsäure aus der sauren Auflösung durch Schwefelwasserstoffgas zu fällen, und das erhaltene Schwefelkupfer auf die Weise zu behandeln, wie es oben S. 161., gezeigt worden ist. Wenn die Menge des Kupferoxyds, die sich in der Substanz befindet nur gering ist, wie z. B. in dem kupferhaltigen Idocras von Norwegen, so kann dieselbe bei der fernern Untersuchung oft leicht ganz übersehen werden, wenn man sie nicht unmittelbar nach Abscheidung der Kieselsäure fällt. In der

vom Schwefelkupfer abfiltrirten Flüssigkeit wird der aufgelöste Schwefelwasserstoff durch Erwärmung entfernt. Man oxydirt darauf das Eisenoxydul zu Oxyd, wenn dasselbe zugegen ist.

Trennung des Uranoxyds in kieselsauren Verbindungen. — Wenn dieselben durch Chlorwasserstoffsäure sich zerlegen lassen, so wird aus der von der Kieselsäure abfiltrirten Flüssigkeit das Uranoxyd durch Ammoniak gemeinschaftlich mit Eisenoxyd und Thonerde, wenn diese zugegen sind, gefällt, von denselben aber, nach Auflösung des Niederschlages in Chlorwasserstoffsäure, durch kohlensaures Ammoniak getrennt.

Trennung des Bleioxyds in kieselsauren Verbindungen. — In den in der Natur vorkommenden kieselsauren Verbindungen sind nur Spuren von Bleioxyd enthalten. Läfst sich die Verbindung durch Chlorwasserstoffsäure zerlegen, so fällt man die Spuren von Bleioxyd aus der von der Kieselsäure getrennten Flüssigkeit vermittelst eines Stromes von Schwefelwasserstoffgas als Schwefelblei, denn sonst könnten dieselben bei der fernern Untersuchung leicht übersehen werden. — In der vom Schwefelblei abfiltrirten Flüssigkeit oxydirt man, wenn Eisen zugegen sein sollte, das Eisenoxydul zu Oxyd.

Wenn hingegen in einer kieselsauren Verbindung sehr viel Bleioxyd enthalten ist, so würde bei der Zersetzung, vermittelst Chlorwasserstoffsäure, das Chlorblei bei der Kieselsäure bleiben, das nur durch langes Aussüfsen davon getrennt werden könnte. Es ist daher besser, eine solche kieselsaure Verbindung im gepulverten Zustande mit Salpetersäure, statt mit Chlorwasserstoffsäure, zu zersetzen, und, nach Abscheidung der Kieselsäure, das aufgelöste Bleioxyd durch Schwefelwasserstoffgas zu fällen.

Ist eine viel Bleioxyd enthaltende kieselsaure Verbindung durch Salpetersäure schwer oder gar nicht zer-

felsäure verwandelt wird. Die Kieselsäure filtrirt man ab, und fällt aus der Auflösung die Schwefelsäure durch eine Auflösung von Chlorbaryum. Es ist nöthig, die Kieselsäure noch zum zweiten Male mit rauchender Salpetersäure zu behandeln, um zu sehen, ob sie ganz frei von Schwefel ist. Aus der Menge der schwefelsauren Baryterde berechnet man die Menge des gefällten Schwefels, und hieraus wieder die Menge des Eisenoxyds, die in der Verbindung enthalten war und zu Oxydul reducirt worden ist. In der Flüssigkeit, welche man von dem Gemenge aus Kieselsäure und Schwefel abfiltrirt hat, wird darauf das aufgelöste Eisenoxydul zu Eisenoxyd oxydirt; man fällt dasselbe, und aus dem Gewichte desselben wird der Gehalt an Eisen berechnet. Hierauf bestimmt man die Menge der andern Bestandtheile, welche sonst noch durch Chlorwasserstoffsäure mit aufgelöst worden sind.

Einen anderen Theil der Substanz zersetzt man mit denselben Vorsichtsmaafsregeln beim Ausschlufs der Luft durch Chlorwasserstoffsäure, und fügt dann eine Auflösung von Natriumgoldchlorid hinzu. Nach Verlauf von einigen Tagen filtrirt man den ungelösten Rückstand, der aus einer Mengung von Kieselsäure und Gold besteht, ab, und süfst ihn aus; hierauf wird er getrocknet, geglüht und gewogen. Wenn dies geschehen ist, behandelt man die Mengung mit schwachem Königswasser, wobei die Kieselsäure ungelöst zurückbleibt. Man kann die Menge des Goldes, die sich neben der Kieselsäure befand und aufgelöst worden ist, entweder durch den Verlust bestimmen, oder auch aus der Auflösung fällen. Aus der Menge des Goldes berechnet man den Gehalt an Eisenoxydul in der zur Untersuchung angewandten Substanz.

Trennung der Zirconerde in kieselsauren Verbindungen. — In der Verbindung der Kieselsäure mit der Zirconerde, welche man Zircon oder Hyacinth nennt, sind beide so innig mit einander verbunden, dafs dieselbe nur durch Behandlung mit Kalihydrat zerlegt wer-

der Kieselsäure abfiltrirten chlorwasserstoffsauren Flüssigkeit, vermittelst eines Stromes von Schwefelwasserstoffgas, die dadurch als Schwefelmetalle fällbaren Oxyde, wie Cadmiumoxyd u. s. w., wenn solche zugegen sind. In der davon getrennten Auflösung oxydirt man das darin enthaltene Eisenoxydul zu Oxyd, und trennt das Eisenoxyd und die Thonerde, wenn diese zugegen ist, vom Zinkoxyde (S. 107. und 112.).

Bestimmung der Mengen von Eisenoxydul und von Eisenoxyd, wenn beide zusammen in kieselsauren Verbindungen vorkommen. — Es ist schon oben, S. 104., erwähnt worden, dafs es nicht gut möglich ist, die Mengen von Eisenoxyd und Eisenoxydul in einer solchen Substanz zu bestimmen, die sich durch Chlorwasserstoffsäure nicht zersetzen läfst. Dies ist der Fall bei den kieselsäurehaltigen Verbindungen, die nur durch Behandlung mit kohlensaurem Alkali, oder durch Kalihydrat zerlegt werden, und beide Oxyde des Eisens enthalten.

Befinden sich indessen beide Oxyde in einer kieselsäurehaltigen Verbindung, die sich durch Chlorwasserstoffsäure zersetzen läfst, wie z. B. der in der Natur vorkommende Ilvait eine solche Verbindung ist, so bestimmt man die Menge derselben auf folgende Weise: Ein Theil der fein gepulverten Verbindung wird in einer Flasche, die luftdicht verschlossen werden kann, so mit Chlorwasserstoffsäure behandelt, wie es S. 98. gezeigt worden ist. Wenn die Verbindung beim Ausschlufs der Luft vollständig zersetzt worden ist, und sich bis auf die ausgeschiedene Kieselsäure Alles aufgelöst hat, wird zu der Auflösung Schwefelwasserstoffwasser gesetzt. Nach einigen Tagen, wenn sich die Flüssigkeit geklärt hat, filtrirt man die Mengung von Kieselsäure und Schwefel ab, und süfst sie aus. Man läfst sie dann vollständig trocknen, und behandelt sie darauf vorsichtig mit rauchender Salpetersäure, wodurch der Schwefel vollständig in Schwe-

ab, fällt dann vermittelst Am
das Eisenoxyd, filtrirt den Ni
nicht durch kohlensaure Kalke
scheidet darauf, nach Auflösun
senoxyds und der Zirconerd
beide nach der Methode, die S
Gehalt der Kalkerde und des
nach bekannten Methoden. I
bestimmt man in einer ande
welche zu diesem Zwecke ve
legt werden mufs.

Trennung des Cero
erde in kieselsauren V
Substanzen scheinen fast imm
Sie finden sich bei der Unte
scheidung der Kieselsäure d
Niederschlage zugleich mit Ei
von welchen sie nach Method
hinreichend ausführlich angeg
den können.

Trennung der Tho

lensaure Kalkerde verunreinigt werden kann. Der durch Ammoniak entstandene Niederschlag enthält aufser Thonerde noch mehrere Stoffe, die in den kieselsäurehaltigen Verbindungen zugegen und durch Ammoniak gefällt worden sind. Man trennt sie von der Thorerde bei einer quantitativen Analyse auf ähnliche Weise, wie dies bei der qualitativen Untersuchung im ersten Theile dieses Werkes gezeigt wurde.

Trennung der Beryllerde in kieselsauren Verbindungen. — Nach der Scheidung der Kieselsäure wird in der abfiltrirten chlorwasserstoffsauren Flüssigkeit die Beryllerde von der Thonerde, mit welcher sie gewöhnlich gemeinschaftlich vorkommt, auf die Weise getrennt, wie es oben, S. 53., angeführt worden ist.

Die Beryllerde bildet indessen bei der Zersetzung einiger kieselsäurehaltiger Substanzen, vermittelst kohlensauren Alkali's, mit einigen Metalloxyden Verbindungen, die der Zersetzung vermittelst Chlorwasserstoffsäure oft widerstehen, welche, nach der Behandlung der mit kohlensaurem Alkali geglühten Masse mit Chlorwasserstoffsäure und Wasser, mit der Kieselsäure gemeinschaftlich zurückbleiben, und die, wie dies schon im ersten Bande dieses Werkes angeführt worden ist, durch Schlämmen von der Kieselsäure leicht getrennt, und durch Schmelzen mit zweifach schwefelsaurem Kali zersetzt werden können.

Trennung der Baryterde in kieselsauren Verbindungen. — Man fällt diese Base in der von der Kieselsäure getrennten chlorwasserstoffsauren Flüssigkeit vermittelst verdünnter Schwefelsäure. Befindet sich indessen in der Substanz noch Strontianerde, und zugleich auch noch bedeutende Mengen von Kalkerde, so geschieht die Fällung durch Kieselfluorwasserstoffsäure. Zu der vom Kieselfluorbaryum abfiltrirten Auflösung setzt man Schwefelsäure, dampft sie bis zur Trocknifs ab, be-

... der schwefelsauren Strontianerde und ... sie auf die Weise, wie es S. 377. ... worden ist.

... kieselsaurer Verbindungen von ..., wenn sie gemengt vorkommen. — Es ... in der Natur unter den nicht geschmolzenen ... viele, welche aus Mengungen verschiedener ... Verbindungen bestehen, wie die Klingsteine, ...schiefer u. s. w. Diese bestehen aus Verbindungen, ... theils durch Säuren zerlegt werden können, theils ... Einwirkung derselben widerstehen. Die Untersuchung ... geschieht auf folgende Weise: Die Verbindung ... so fein wie möglich trocken gepulvert und bei höchst ...siger Wärme so lange getrocknet, bis sie nichts mehr ... Gewichte verliert. Man übergiefst sie, nachdem sie gewogen worden ist, mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure, und läfst dieselbe bei gelinder Hitze darauf so lange einwirken, bis der durch Säuren zerlegbare Theil vollständig zersetzt worden ist; dann setzt man Wasser hinzu, und läfst das Unaufgelöste sich aus der Flüssigkeit vollständig absetzen, welche man darauf filtrirt. Das Unaufgelöste wird ausgesüfst. Da indessen beim Aussüfsen ein Theil desselben leicht mechanisch durch das Filtrum geht, so ist es gut, zum Aussüfsungswasser einige Tropfen Chlorwasserstoffsäure zu setzen, durch deren Zusatz dies gewöhnlich ganz verhindert wird; man mufs aber das Aussüfsungswasser in ein anderes Glas, als die früher filtrirte Flüssigkeit, tröpfeln lassen, damit, wenn ersteres anfängt trübe durch's Filtrum zu gehen, man nicht eine zu grofse Menge von Flüssigkeit noch einmal zu filtriren hat.

Das Unaufgelöste besteht aus dem Theile der Verbindung, welche der Einwirkung der Säure widerstand, und der Kieselsäure aus dem Theile, welcher durch die Säure zersetzt worden ist. Die chlorwasserstoffsaure Flüssigkeit wird nun nach der Weise, wie sie S. 430. ange-

n worden ist, untersucht. Die einzelnen erhaltenen
andtheile bilden die Zusammensetzung des durch Säu-
zersetzten Theiles der Verbindung, dem die Kiesel-
: noch fehlt. Es ist hierbei nur zu bemerken, dafs
zurathen ist, die chlorwasserstoffsaure Flüssigkeit mit
efelwasserstoffwasser zu behandeln, da die gemeng-
ieselsäurehaltigen Substanzen häufig kleine metalli-
Einmengungen, namentlich Kupferoxyd, enthalten.
Das Unaufgelöste wird darauf noch feucht mit einer
sung von kohlensaurem Natron gekocht, welche die
lsäure der zersetzten Verbindung auflöst, ohne auf
durch die Säure nicht zersetzten Theil der Verbin-
zu wirken. Bei der Auflösung der Kieselsäure müs-
indessen mehrere Vorsichtsmaafsregeln beobachtet
en. Kocht man die ganze Menge des Unaufgelö-
mit der alkalischen Flüssigkeit, und will dasselbe
en, so sondert sich aus ihr beim Erkalten die auf-
te Kieselsäure als Gallerte aus, und es ist nicht mög-
dieselbe zu filtriren. Es ist daher nöthig, nur ge-
Mengen des Unaufgelösten mit einem Male mit der
schen Auflösung zu kochen; man trägt nicht mehr
ngefähr eine gute Messerspitze mit einem Platinlöf-
eine Auflösung von kohlensaurem Alkali, bringt
lbe zum Kochen und filtrirt sie noch heifs. So fährt
fort, bis Alles vom Unaufgelösten mit der alkali-
Auflösung gekocht worden ist; zuletzt wird das
um mit den darin sitzenden Theilchen des Unaufge-
n ebenfalls gekocht und filtrirt. Zum Aussüfsungs-
er setzt man etwas Chlorwasserstoffsäure, um voll-
lig alles anhängende Alkali fortzunehmen. — Das
en mit der Auflösung von kohlensaurem Alkali ge-
ht am besten in einer Platinschale.
Die filtrirte alkalische Auflösung wird mit Chlorwas-
offsäure vorsichtig übersättigt und mit den Vorsichts-
regeln, die S. 436. angegeben sind, bis zur Trock-
abgedampft, um die Kieselsäure zu erhalten. Nach-

dem man sie bestimmt, hat man alle Bestandtheile des Theils der Verbindung, welcher durch Säuren zersetzt worden war.

Der Theil der Verbindung, welcher der Einwirkung der Chlorwasserstoffsäure und der Auflösung des kohlensauren Alkali's widerstanden hat, wird getrocknet. Er enthält oft Kohle, deren Menge man durch den Gewichtsverlust bestimmen kann, wenn man ihn beim Zutritt der Luft glüht. Man mengt ihn darauf mit kohlensaurem Alkali oder, weil er gewöhnlich Alkali enthält, mit kohlensaurer Baryterde, glüht ihn damit, und bestimmt dann seine Bestandtheile auf die Weise, wie es im Vorhergehenden angegeben ist. In vielen Fällen besteht dieser Theil der Verbindung aus Feldspath. — Hat man die Kieselsäure auf die bekannte Weise abgeschieden, so ist es gut, auch bei dieser Analyse die saure abfiltrirte Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoffwasser zu versetzen, um kleine Antheile von Kupferoxyd abzuscheiden, die sich fast immer darin finden.

Es ist gut, einen andern Theil der Verbindung unmittelbar mit kohlensaurem Alkali oder kohlensaurer Baryterde zu zerlegen. Man kann dann leicht beurtheilen, ob die Analysen des durch Säuren zersetzten und des nicht dadurch zersetzten Theiles der Verbindung richtig sind. Wenn man diese Analyse nicht unternehmen will, so mufs wenigstens der Wassergehalt des durch Säuren zersetzten Theiles bestimmt werden. Glüht man die Verbindung beim Zutritt der Luft, so entweicht das Wasser, zugleich verbrennt aber auch die kohlige Substanz, deren Menge man durch Glühen des durch Säuren nicht zersetzten Antheils der Verbindung kennt.

XLV.

# XLV. Tantal.

Bestimmung der Tantalsäure. — Die Verbin-
gen der Tantalsäure, welche in der Natur vorkom-
, widerstehen der Einwirkung der Chlorwasserstoff-
e, und lassen sich nur durch Glühen mit kohlensau-
Alkali oder mit Kalihydrat zerlegen. Es bildet sich
bei tantalsaures Alkali, dessen ganze Menge aber nicht
Behandlung mit Wasser ungelöst zurückbleibt, son-
auflöslich ist, wenn durch Wasser der Ueberschufs
Alkali hinweggenommen wird. Sättigt man nun die
ösung des tantalsauren Alkali's mit Chlorwasserstoff-
e, um die Tantalsäure zu fällen, oder behandelt man
h die mit Alkali geglühte Masse mit Wasser und
rwasserstoffsäure, so ist es sehr schwer, die ganze
ge der Tantalsäure mit einem Male zu erhalten; man
dann häufig Antheile derselben noch von andern Be-
dtheilen zu trennen, was beschwerlich ist und das Re-
t der Analyse unsicher macht.

Berzelius hat deshalb (*Afhandlingar etc., T. IV.*
198.) vorgeschlagen, die Verbindungen der Tantal-
e durch zweifach schwefelsaures Kali zu zerlegen,
urch man weit sichere Resultate erhält. Es wird zu
Endzweck die tantalsäurehaltige Verbindung gepul-
und fein geschlämmt. Wenn dann das Pulver ge-
knet ist, mengt man eine gewogene Quantität davon
dem Sechs- bis Achtfachen ihres Gewichts an zwei-
schwefelsaurem Kali in einem grofsen Platintiegel zu-
men, und erhitzt das Gemenge durch die Flamme einer
ituslampe mit doppeltem Luftzuge so stark, dafs es
t und schmilzt. Sobald Alles wie eine klare Auflö-
fliefst, und sich kein unaufgelöstes Pulver am Bo-
des Tiegels mehr zeigt, läfst man den Tiegel erkal-
Hieraufkocht man die geschmolzene Masse mit vie-

31

lem Wasser so lange aus, als noch etwas davon au
löst wird. Es bleibt die ganze Menge der Tantals
die sich im geschmolzenen zweifach schwefelsauren
aufgelöst hatte, vollkommen ungelöst zurück, während
Basen, welche in der Verbindung enthalten waren, d
die Schwefelsäure aufgelöst werden; man filtrirt die
lösung derselben von der Tantalsäure ab.

**Trennung der Tantalsäure von Metall**
**den und Erden.** — Auf diese Weise, vermittelst
fach schwefelsauren Kali's, wird die Tantalsäure von
allen Stoffen, mit welchen sie verbunden sein kann
trennt. Die so abgeschiedene Tantalsäure ist ind
oft, nach Berzelius, nicht rein, sondern enthält
sehr kleine Quantitäten von andern Stoffen, von we
sie durch Schmelzen mit zweifach schwefelsaurem
nicht getrennt werden kann. Diese geringen M
von fremdartigen Stoffen bestehen vorzüglich aus
oxyd, aus Eisenoxyd, und oft auch aus Wolfram
und müssen quantitativ bestimmt werden.

Wenn daher die ungelöste Tantalsäure vollko
ausgesüfst worden ist, digerirt man sie mit Schwef
serstoff-Ammoniak, welches die Wolframsäure un
Zinnoxyd auflöst; das Eisenoxyd verwandelt sich da
in Schwefeleisen und bleibt neben der Tantalsäure
gar nicht dadurch angegriffen wird, ungelöst zurück.
Digestion geschieht am besten auf folgende Weise:
stellt den Trichter, worauf die unreine Tantalsäur
trirt worden ist, in eine Flasche, und schmiert die F
ringsum mit Talg zu, so dafs die Flasche luftdicht d
den Trichter verschlossen ist. Hierauf übergiefst
die Tantalsäure mit Schwefelwasserstoff-Ammoniak,
ches nun nicht abfliefsen kann und sehr lange mit
Tantalsäure in Berührung bleibt. Wenn man glaubt,
das Zinnoxyd und die Wolframsäure vollständig in Sc
felmetalle verwandelt und aufgelöst worden sind, läfst
die Flüssigkeit ablaufen. Die mit Schwefeleisen ve

igte Tantalsäure süfst man dann mit Wasser aus, zu
chem man etwas Schwefelwasserstoff-Ammoniak ge-
t hat. Hierauf übergiefst man die Tantalsäure auf dem
hter mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure, und läfst
kurze Zeit auf dieselbe Weise damit digeriren, wie
in mit dem Schwefelwasserstoff-Ammoniak. Wenn
Schwefeleisen sich aufgelöst hat, läfst man die Auf-
ng ablaufen; es wird dann die Tantalsäure mit ko-
dem Wasser ausgesüfst, getrocknet, geglüht und ge-
n. Der Genauigkeit wegen ist es gut, die Tantal-
nach der Gewichtsbestimmung durch's Löthrohr auf
oxyd und Wolframsäure zu untersuchen.

Die Auflösung im Schwefelwasserstoff-Ammoniak
t Berzelius mit Salpetersäure zu fällen, und den
erschlag mit Königswasser zu behandeln; die unge-
Wolframsäure wird dann abfiltrirt und mit etwas
gemachtem Wasser ausgesüfst. Aus der Auflösung
önigswasser wird das Zinnoxyd durch Ammoniak ge-
Diese Trennung der Wolframsäure von dem Zinn-
ist zwar eine nicht ganz genaue; doch kennt man
bessere Methoden (S. 279.). — Die chlorwasser-
aure Auflösung des Eisens wird mit der Flüssigkeit
scht, welche von der unreinen Tantalsäure abfiltrirt
en ist; es enthält diese dann Eisen und etwas Zinn,
ie am besten durch Schwefelwasserstoffgas getrennt
en.

Dies ist der Gang der Analyse, wenn die Tantal-
nur mit geringen Mengen von Basen verbunden ist,
n den Tantaliten; er wird ein anderer, wenn grö-
Mengen von Basen zugegen sind, wie in den Yttro-
len. Man schmilzt dann gleichfalls die Verbindung
weifach schwefelsaurem Kali, und behandelt die ge-
olzene Masse mit einer hinreichenden Menge von
ndem Wasser. Wenn dies geschehen ist, giefst man
Flüssigkeit von dem gebliebenen Rückstand ab, und
diesen noch längere Zeit hindurch mit concentrirter

Chlorwasserstoffsäure digeriren. Hierauf filtrirt man das Ungelöste ab und süfst es aus. Die chlorwasserstoffsaure Auflösung wird mit der andern Flüssigkeit vermischt. Das Ungelöste läfst man nun mit Schwefelwasserstoff-Ammoniak, und darauf mit Chlorwasserstoffsäure auf die Weise digeriren, wie es oben angegeben worden ist. Was nach dieser Behandlung ungelöst zurückbleibt, ist Tantalsäure. — Aus der sauren Flüssigkeit wird durch Schwefelwasserstoffgas das Zinnoxyd und die Wolframsäure gefällt; die erhaltenen Schwefelmetalle mengt man mit denen, die aus der Auflösung in Schwefelwasserstoff-Ammoniak durch eine Säure gefällt werden. In der von den Schwefelmetallen abfiltrirten Flüssigkeit wird durch Zusatz von etwas Salpetersäure und durch Erwärmung, oder durch Chlorgas, das Eisenoxydul zu Eisenoxyd oxydirt; hierauf fällt man durch Ammoniak Eisenoxyd, Yttererde und Uranoxyd, wenn diese vorhanden sind. Der erhaltene Niederschlag wird schnell filtrirt, und aus der abfiltrirten Flüssigkeit durch oxalsaures Ammoniak die Kalkerde gefällt. Die Fällung aus Eisenoxyd, Yttererde und Uranoxyd wird wieder in Salpetersäure aufgelöst. Bei dieser Auflösung erhält man manchmal noch eine geringe Spur von Tantalsäure, deren Menge dann noch bestimmt wird. Die Fällung des Eisenoxyds aus der Auflösung geschieht durch kohlensaures Ammoniak; Yttererde und Uranoxyd hingegen sind sehr schwer von einander zu trennen.

Trennung der Tantalsäure von der Kieselsäure. — Sollte Tantalsäure von Kieselsäure getrennt werden, so könnte dies auf die Weise geschehen, dafs man das Gemenge von beiden nach dem Glühen in einem Platingefäfse mit Fluorwasserstoffsäure behandelt. Die Kieselsäure wird dadurch aufgelöst; geglühte Tantalsäure löst sich nicht darin auf. Sie nimmt zwar, nach Berzelius (Poggendorff's Annalen, Bd. IV. S. 6) Fluorwasserstoffsäure auf, doch giebt sie diese beim Glühen wieder von sich.

# XLVI. Kohle.

**Bestimmung der Kohle.** — Die quantitative Bestimmung der Kohle kann auf mehrfache Weise geschehen; es richtet sich dies nach dem Zustande, in welchem sie sich in einer Substanz befindet. Wenn die Kohle nur mechanisch mit andern Substanzen verbunden, oder in einem leicht verbrennbaren Zustande darin enthalten ist, so hat man manchmal nur nöthig, die Substanz beim Zutritt der Luft zu glühen, wodurch die Kohle verbrennt. Die Menge derselben wird auf diese Weise durch den Verlust bestimmt; doch darf dies nur dann geschehen, wenn keine andere flüchtige Substanzen zugleich vorhanden sind. Wenn dies aber der Fall ist, so kann die Menge der Kohle nicht durch den Glühverlust bestimmt werden. Man hat versucht, solche Substanzen in einer kleinen Retorte beim Ausschlufs der Luft zu erhitzen, um die flüchtigen Bestandtheile zu verjagen; es wurde dann die Menge derselben durch den Gewichtsverlust bestimmt. Hierauf glühte man die Substanz beim Zutritt der Luft, um die Kohle zu verbrennen, und durch den zweiten Gewichtsverlust die Menge derselben zu finden. Diese Methode giebt jedoch Resultate, die nicht genau sind, und sich in vielen Fällen nicht einmal der Wahrheit nähern, weil sehr oft die flüchtigen Bestandtheile mit der Kohle flüchtige Verbindungen bilden.

Um die Menge der Kohle in einer Substanz, zumal wenn noch flüchtige Stoffe zugegen sind, zu bestimmen, verfährt man gewöhnlich auf die Weise, dafs man die Kohle zu Kohlensäure oxydirt, und diese entweder dem Volum nach bestimmt, oder sie auch durch eine Kalilösung, oder durch Kalkwasser oder Barytwasser leitet, um aus dem Gewichte der kohlensauren Erden die Menge der Kohle zu berechnen. Um die Kohle in Kohlensäure zu verwandeln, mufs man verschiedene Methoden anwen-

den, die sich nach der mehr oder weniger innigen V
bindung der Kohle mit anderen Substanzen, und au
nach deren verschiedener Natur richten.

Die beste Methode, um die Kohle in einem koh
haltigen Körper zu oxydiren, ist die, welche Gay-Lu
sac zuerst angegeben hat: Man glüht eine abgewoge
Quantität davon in einem passenden Apparate mit ein
großen Ueberschusse von Kupferoxyd; die Kohle red
cirt das Oxyd, während sie selbst, wenn ein hinreiche
der Ueberschuß des Oxyds vorhanden ist, in Kohle
säure verwandelt wird. Enthält die zur Untersuchu
angewandte Substanz noch andere Bestandtheile, welc
das Kupferoxyd reduciren, so bekommt man gewöhnli
neben der Kohlensäure noch andere flüchtige Substa
zen. Da es fast immer der Fall ist, daß sich neben d
Kohle in kohlehaltigen Körpern, wenn sie durch Kupf
oxyd zerlegt werden, zugleich auch Wasserstoff befind
weshalb bei der Verbrennung mit Kupferoxyd neben d
Kohlensäure auch Wasser gebildet wird, so soll die B
schreibung des zu dieser Operation passenden Apparat
und die Vorsichtsmaaßregeln, die dabei beobachtet we
den müssen, in dem 53sten Abschnitte dieser Abtheilun
welcher von der quantitativen Bestimmung des Wasse
stoffs und dessen Verbindungen handeln wird, umstän
lich beschrieben werden.

Statt des Kupferoxyds kann man in manchen Fä
len auch Sauerstoffgas, oder chlorsaures Kali, in einige
Fällen auch salpetersaures Kali anwenden; es wird da
durch die Kohle zu Kohlensäure oxydirt. Bei dem Ge-
brauche des chlorsauren Kali's wendet man in den mei-
sten Fällen einen ähnlichen Apparat an, wie bei dem Ge-
brauche des Kupferoxyds. Das salpetersaure Kali wird
hingegen häufig angewandt, besonders dann, wenn man
Mengungen von Kohle mit andern brennbaren Substan-
zen, die zu technischen Zwecken bereitet werden, quan-
titativ analysiren will. Man bestimmt in diesem Fall

gewöhnlich die Menge der Säuren, die durch Oxydation der andern Substanzen gebildet werden, und welche sich mit dem Kali des salpetersauren Kali's verbinden; die ganze Menge der Kohlensäure oder der Kohle findet man dann durch den Verlust. Man könnte indessen auch die Menge der entstehenden Kohlensäure bestimmen; ein Theil derselben verbindet sich mit dem Kali zu kohlensaurem Kali, ein anderer Theil derselben verflüchtigt sich als Kohlensäure.

Ist Kohle mit Substanzen verbunden, welche sich durch nicht oxydirende Säuren, wie z. B. durch Chlorwasserstoffsäure, auflösen lassen, so erhält man bei einer solchen Behandlung die Kohle als unlöslichen Rückstand. Man sammelt sie auf einem gewogenen Filtrum, süfst sie aus und trocknet sie; nach dem vollständigen Trocknen bestimmt man dann das Gewicht derselben. Es ist indessen schwer, pulverförmige Kohle in gröfseren Quantitäten mit grofser Genauigkeit zu wägen; bei kleineren kann es indessen geschehen. Man mufs aber nach dem Wägen nie unterlassen, die Kohle beim Zutritt der Luft zu verbrennen, um zu sehen, ob sie nicht noch fremdartige Stoffe als Asche hinterläfst, deren Gewicht man noch zu bestimmen und von dem der Kohle abzuziehen hat. — Werden indessen die mit der Kohle verbundenen Substanzen unter Zersetzung von Wasser und Entwickelung von Wasserstoffgas in verdünnter Chlorwasserstoffsäure aufgelöst, so ist diese Methode nicht anwendbar, weil das entweichende Wasserstoffgas mit der Kohle flüchtige Substanzen bildet.

Trennung der Kohle in kieselsäurehaltigen Verbindungen. — Das Vorkommen der Kohle in bedeutender Menge in kieselsäurehaltigen Substanzen ist selten. Berzelius hat bei der Analyse des Pyrorthits (*Afhandlingar*, *T. V. pag.* 52.), einer der wenigen von den bisher untersuchten, in der Natur vorkommenden kieselsäurehaltigen Verbindungen, welche eine bedeutende

Menge von Kohle enthält, die Menge derselben durch den Verlust gefunden, den eine gewogene Menge beim Glühen an der Luft erlitt. Da aber in dieser Verbindung zugleich noch Wasser enthalten ist, so mufste eine andere gewogene Menge derselben in einer Retorte beim Ausschlufs der Luft geglüht werden, um durch den Verlust die Menge des Wassers und anderer flüchtiger Theile zu bestimmen.

Wenn sehr geringe Mengen von kohlehaltigen Substanzen in kieselsauren Verbindungen vorkommen, wie dies bei denen der Fall zu sein pflegt, die viel Talkerde enthalten, so sind dieselben schwer mit Sicherheit zu bestimmen. Kommen gröfsere Mengen davon vor, so könnte man sie bestimmen, indem man die Verbindung mit Kupferoxyd glüht.

Trennung der Kohle vom Phosphor. — Mit Phosphor bildet die Kohle keine Verbindungen, die genau untersucht sind. Enthält Phosphor Kohle, so könnte man beide durch Erhitzen beim Ausschlufs der Luft von einander trennen.

Trennung der Kohle vom Schwefel. — Die Verbindung des Schwefels mit Kohle haben Berzelius und Marcet (Schweigger's Jahrb., Bd. IX. S. 293.) auf die Weise untersucht, dafs sie Dämpfe des Schwefelkohlenstoffs über Eisenoxyd leiteten, das zum Glühen gebracht worden war. Es bildete sich Schwefeleisen und Kohlensäuregas, das über Quecksilber aufgefangen wurde; zugleich aber erzeugte sich auch etwas schweflichtsaures Gas, welches mit dem Kohlensäuregas zusammen erhalten wurde. Das Eisenoxyd wurde in eine Glasröhre gelegt, die während der Operation glühend erhalten wurde; die Dämpfe des Schwefelkohlenstoffs wurden höchst langsam und gleichförmig darüber geleitet. Dieses wurde auf folgende Art bewerkstelligt: Der Schwefelkohlenstoff wurde in eine kleine Retorte gethan und darin gewogen; hierauf verband man die Retorte luftdicht mit dem Theile

Glasröhre, welcher nicht glühte. Die Retorte erhitzte
ı durch eine Lampe, welche man neben, nicht unter
selbe setzte; durch die strahlende Wärme der Lam-
flamme wurde eine hinlängliche Hitze erzeugt, so dafs
gefähr in jeder Minute nur eine Gasblase in die Glas-
cke über Quecksilber aufstieg. Die strahlende Wärme
Ofens, in welchem die Glasröhre mit dem Eisenoxyd
lüht wurde, hielt man durch Eisenblech ab. — Nach
ndigung dieser Operation wurde das gröfstentheils in
wefeleisen verwandelte Eisenoxyd sorgfältig mit Kö-
wasser behandelt, und die Menge der entstandenen
wefelsäure und des abgeschiedenen Schwefels bestimmt.
Um nun die Gasarten, welche in der Glocke über
cksilber aufgefangen waren, von einander zu trennen,
uhr man auf folgende Weise: Man füllte ein kleines
chen mit einer gewogenen Menge braunen Bleioxyds,
verband es mit Handschuhleder; darauf befestigte
es an einen geglühten feinen Eisendraht, und führte
n die Glocke durch das Quecksilber. Die schwef-
e Säure oxydirte sich durch das braune Bleioxyd
bildete schwefelsaures Bleioxyd. Nach 12 Stunden
de ein zweites Glas, mit Kalihydrat gefüllt, auf die-
e Weise hineingebracht, um das Kohlensäuregas ab-
iren zu lassen. Als nun nichts mehr absorbirt wurde,
nur noch die atmosphärische Luft, die vor dem Ver-
ie sich in dem Apparate befand, in der Glasglocke
halten war, wurden die Gläser gewogen, und aus der
ahme des Gewichtes die Mengen der Schwefelsäure
der Kohlensäure gefunden; hieraus liefs sich nun
ht die Zusammensetzung des Schwefelkohlenstoffs be-
men.

Hat man hingegen nur ein mechanisches Gemenge
Schwefel und Kohle quantitativ zu untersuchen, so
hieht dies am besten auf die Weise, dafs man eine
ogene Quantität beim Ausschlufs der Luft langsam er-
t; hierdurch wird der Schwefel verflüchtigt, während

die Kohle zurückbleibt und dem Gewichte nach bestimmt wird. Um den Zutritt der atmosphärischen Luft vollständig zu vermeiden, erhitzt man das Gemenge in einer Gasart, durch welche die Kohle nicht verändert wird. Am besten bedient man sich hierzu des Wasserstoffgases. Die Operation geschieht in einem solchen Apparate, wie S. 116. abgebildet ist. Man legt das Gemenge in die Glaskugel g, die darauf gewogen wird, und treibt den sich verflüchtigenden Schwefel durch die Flamme einer kleinen Spirituslampe völlig aus der Glasröhre. Nach vollständigem Erkalten wird die Glaskugel *g* wieder gewogen, wodurch sich die Menge der Kohle ergiebt.

Man kann das Gemenge von Schwefel und Kohle auf die Weise untersuchen, dafs man darüber einen Strom von trockenem Chlorgas leitet, das indessen frei von atmosphärischer Luft sein mufs. Wenn der Apparat vollständig sich mit Chlorgas angefüllt hat, erhitzt man das Gemenge, wodurch Chlorschwefel abdestillirt, welcher in eine Flasche geleitet wird, welche zur Hälfte, oder zum dritten Theile mit Wasser gefüllt war (S. 183.). Die Kohle bleibt vollständig zurück; der Chlorschwefel verwandelt sich bei dem überschüssigen Chlorgase in Schwefelsäure, während ein Theil Schwefel abgeschieden wird. Letzterer wird für sich bestimmt, die Schwefelsäure aber als schwefelsaure Baryterde.

Will man die Menge des Schwefels nicht durch den Verlust, sondern unmittelbar finden, so oxydirt man ihn zu Schwefelsäure; diese wird dann durch die Auflösung eines Baryterdesalzes gefällt. Das Oxydiren des Schwefels bei einem Gemenge von Kohle und Schwefel geschieht am leichtesten, nach Gay-Lussac's Vorschlag (*Annales de Chimie, T. XVI. pag.* 435.), auf die Weise, dafs man eine gewogene Quantität des Gemenges genau mit kohlensaurem Kali oder Natron, und darauf mit salpetersaurem Kali und Chlornatrium mengt, und dies Gemenge dem Feuer aussetzt. Man kann sich hierzu eines

Platintiegels bedienen, da dieser hierdurch nicht angegriffen wird. Das Gemenge verbrennt ganz ruhig und wird weifs. Man löst den erkalteten Rückstand in Wasser auf, macht die Auflösung vorsichtig durch Chlorwasserstoffsäure sauer, und versetzt sie mit einer Auflösung von Chlorbaryum. Aus der Menge der entstehenden schwefelsauren Baryterde berechnet man die Menge des Schwefels. — Die Zumischung von kohlensaurem Alkali ist nothwendig, damit sich kein Schwefel verflüchtigen kann; das Chlornatrium wird hinzugesetzt, um die Verbrennung minder heftig zu machen. Die Mengung geschieht so, dafs auf einen Theil des Gemenges aus Schwefel und Kohle 4 Theile kohlensaures Alkali, 7 bis 8 Theile salpetersaures Kali und 16 Theile Chlornatrium kommen.

Auf diese Weise bestimmt man sehr leicht die quantitative Zusammensetzung des Schiefspulvers. Die Menge des Salpeters findet man, wenn man eine gewogene Quantität davon mit Wasser behandelt; es wird dann die von dem Gemenge der Kohle und des Schwefels abfiltrirte Flüssigkeit bis zur Trocknifs abgedampft. Um nun die Menge der Kohle zu bestimmen, trocknet man sorgfältig das Gemenge aus Kohle und Schwefel, welches bei der Behandlung mit Wasser ungelöst zurückgeblieben ist, und wägt es auf einem gewogenen Filtrum; hierauf nimmt man eine genau bestimmte Menge davon, und verfährt damit ganz auf die Weise, wie es vorhin angegeben ist. Einen andern Theil des Schiefspulvers mengt man mit einer gleichen Menge von kohlensaurem Kali, mit einer gleichen Menge von salpetersaurem Kali, und mit einer vierfachen Menge von Chlornatrium zusammen, und verfährt auf die beschriebene Weise.

Trennung der Kohle von den Metallen und besonders vom Eisen. — Die Untersuchung der Verbindungen von Kohle mit Metallen ist oft mit den gröfsten Schwierigkeiten verknüpft. Wir kennen nur sehr wenige solcher Verbindungen; die wichtigsten derselben

sind unstreitig die Verbindungen der Kohle mit dem Eisen, wovon die Kenntnifs in technischer Hinsicht oft sehr wichtig werden kann. Durch Behandlung der kohlehaltigen Eisenarten mit verdünnten, nicht oxydirenden Säuren, z. B. mit Chlorwasserstoffsäure, erhält man dem Volum nach weniger Wasserstoffgas, als wenn man eine gleiche Menge von reinem Eisen mit Säuren behandelt; es verbindet sich im ersteren Falle ein Theil der Kohle mit Wasserstoff zu einem flüchtigen Oele, und es bleibt nach der Auflösung des Eisens lange nicht die ganze Menge der Kohle ungelöst zurück. Man könnte zwar die Menge der Kohle durch den Verlust finden, wenn man die Auflösung des kohlehaltigen Eisens in Chlorwasserstoffsäure mit Salpetersäure behandelte, um das Eisenoxydul in Eisenoxyd zu verwandeln, und aus der erhaltenen Menge des Eisenoxyds die des Eisens berechnete. Sollten in diesem Falle in der Auflösung des Eisenoxyds, oder in dem durch die Säure nicht gelösten Rückstande noch kleine Mengen von Manganoxydul, Talkerde, Schwefelsäure, Phosphorsäure oder Kieselsäure enthalten sein, so könnten diese in der Auflösung, oder bei der Analyse des an der Luft geglühten Rückstandes, nach Methoden quantitativ bestimmt werden, die im Vorhergehenden angegeben sind. Diese Stoffe sind als Mangan, Magnesium, Schwefel, Phosphor und Kiesel im kohlehaltigen Eisen enthalten.

Da aber die Menge der Kohle im Eisen gewöhnlich sehr gering ist, so wird die quantitative Bestimmung derselben auf diese Weise höchst unsicher. Man hat daher, um die Menge der Kohle unmittelbar zu finden, mehrere Methoden vorgeschlagen; die zweckmäfsigste ist die von Berzelius (dessen Lehrbuch, Uebersetzung von Wöhler, Bd. III. S. 457.), nach welcher man auf folgende Weise verfährt: Man schmilzt Chlorsilber zu einem Kuchen, und legt diesen in ein Gefäfs mit Wasser, welches durch eine Glasplatte gegen den Zutritt der Luft geschützt

werden kann. Hierauf legt man das zur Untersuchung bestimmte gewogene Stück des kohlehaltigen Eisens auf das Chlorsilber. Das Chlorsilber wird durch das Eisen reducirt, welches sich dadurch in Eisenchlorür verwandelt und auflöst. Die Kohle bleibt auf dem zum Theil reducirten Silberkuchen liegen; sie kann leicht abgeschieden und auf einem gewogenen Filtrum gesammelt werden. Die Operation dauert lange Zeit, wenn das Stück Eisen dick ist. Man mufs einen Ueberschufs von Chlorsilber, mehr als $5\frac{1}{3}$ Theile auf einen Theil Eisen, anwenden. Es ist hierbei nothwendig, den Zutritt der Luft abzuhalten, da durch Einwirkung derselben aus der Auflösung des Eisenchlorürs Eisenoxydhydrat abgeschieden und mit der Kohle gemengt werden kann. Wenn man einige Tropfen Chlorwasserstoffsäure zu dem Wasser setzt, so ist dies nicht zu befürchten, auch wird in diesem Falle die Operation beschleunigt; doch mufs der Zusatz der Chlorwasserstoffsäure immer nur so gering sein, dafs diese nicht auflösend auf das Eisen wirken kann. — Auf diese Weise können auch andere Metalle, aufser Eisen, wenn dieselben nur das Silber aus dem Chlorsilber reduciren können, auf fremde Beimengungen untersucht werden, wobei diese leicht quantitativ bestimmt werden können.

Nach einer zweiten Methode von Berzelius behandelt man eine gewogene Menge des kohlehaltigen Eisens in einem solchen Apparate, wie S. 183. abgebildet worden ist, mit trockenem Chlorgas. Man bringt das Eisen zum Glühen, und sucht das entstehende Eisenchlorid aus der Kugel zu sublimiren; es bleibt die Kohle zurück und kann dem Gewichte nach bestimmt werden. Hierbei mufs man vermeiden, dafs neben dem Chlorgas etwas Sauerstoffgas oder atmosphärische Luft über das glühende Eisen streicht, weil dadurch Kohle als Kohlenoxydgas oder Kohlensäuregas leicht verflüchtigt werden kann.

Da es indessen oft schwer ist, das Chlorgas ganz frei

davon zu erhalten, so kann man sich vielleicht mit größerem Vortheile des Broms bedienen; man müfste dann eine gewogene Menge des zu untersuchenden kohlehaltigen Eisens in ein Gefäfs legen, mit Wasser übergiefsen und Brom hinzufügen. Es bildet sich hierdurch Eisenbromid, und die Kohle bleibt zurück; sie kann von der Auflösung abfiltrirt und auf einem gewogenen Filtrum getrocknet werden. Es ist dann aber nothwendig, das Eisen zu pulvern oder wenigstens in kleinere Stücke zu zerschlagen. — Statt des Chlors oder des Broms kann man auch das Jod auf dieselbe Weise wie das Brom anwenden.

Eine andere Methode, die Berzelius vorschlägt, ist die, das kohlehaltige Eisen bis zum Glühen zu erhitzen, während man einen Strom von Sauerstoff langsam darüber leitet. Das Eisen verwandelt sich in Oxyd-Oxydul, und die Kohle in Kohlensäuregas, welches man vorsichtig durch Kalkwasser oder Barytwasser so lange strömen läfst, bis dies nicht mehr dadurch getrübt wird. Aus der Menge der erhaltenen kohlensauren Erden berechnet man dann die Menge der Kohle.

Berzelius hat noch eine vierte Methode vorgeschlagen, um die Kohle in einem kohlehaltigen Eisen zu bestimmen (Poggendorff's Annal., Bd. XXVII. S. 121.). Das Eisen wird, nachdem es, wenn es möglich ist, in Feilspähne verwandelt worden ist, mit Wasser übergossen, und dieses in kleinen Portionen mit Salpetersäure vermischt, welche rein von Chlorwasserstoffsäure und salpetrichter Säure sein mufs. Die Verhältnisse zwischen Wasser und Salpetersäure sind gleichgültig; die Operation geht leichter, wenn die Menge des Wassers nicht zu grofs ist. Das Gemenge erwärmt sich und kann ohne Schaden bis auf $+50^{0}$ steigen; die Lösung geht dabei desto rascher vor sich. Sobald die Säure gesättigt ist, beginnt die Lösung, wenn man auch das Umschütteln fortsetzt, bei fernerem Zusatze von Säure zu erkalten. Wenn

Lösung ziemlich concentrirt ist, gießt man sie ab,
l behandelt den Rückstand auf's Neue mit einem Ge-
nge von Salpetersäure und Wasser. Man muſs indes-
die Eisenfeilspähne nicht zu lange, z. B. nicht 5 bis
tunden, mit der gesättigten Lösung stehen lassen, denn
st erhält man eine blaue zusammengebackene Masse,
die ein neuer Zusatz von Säure nur langsam einwirkt.
Säure färbt sich während der Operation trübe gelb-
und die Flüssigkeit, in welcher fein zertheilte Kohle
rebt, wird, wenn diese sich abgesetzt hat, blaſsgrau.
hrend der Operation entwickelt sich kein Gas. Es
salpetersaures Ammoniak und salpetersaures Eisen-
lul gebildet, und die Kohle nebst fremden Legirun-
welche im Eisen enthalten sein könnten, so wie Kie-
ure, wenn das Eisen Kiesel enthält, bleiben zurück.
Auflösung geht sehr schnell vor sich, wenn die Ei-
ilspähne stets umgerührt werden. Nachdem die Auf-
ng einmal bewerkstelligt ist, kann sie recht stark er-
werden, fast bis zur Siedhitze, ohne daſs sich Ei-
xyd bildet und Stickstoffoxydgas entwickelt wird. —
Auflösung, nachdem die ungelösten Stoffe von ihr
nnt worden sind, wird darauf mit Salpetersäure ge-
t, um das Eisenoxydul in Eisenoxyd zu verwandeln.
Berthier (*Annales des Mines, 3me Série, T. III.*
209.) hat auſser diesen Methoden noch eine andere
geben, welche den Vortheil hat, daſs man durch sie
Kohlengehalt im Eisen auch dann noch mit Sicher-
bestimmen kann, wenn dasselbe Kiesel enthält; in
chem Falle man, nach Berthier, den Kohlengehalt
ering erhält, wenn man sich der Analyse vermittelst
or, Brom oder Jod bedient. Diese Methode besteht
n, daſs das Eisen durch den Sauerstoff der atmosphä-
en Luft bei gewöhnlicher Temperatur oxydirt wird,
n man es beständig befeuchtet erhält, und daſs das
ldete Oxyd durch Chlorwasserstoffsäure aufgelöst wird,
ei die Kohle und die gebildete Kieselsäure ungelöst

zurückbleiben. Wenn man mit nicht sehr großen Mengen in ziemlich großen Gefäßen arbeitet, so findet keine wahrnehmbare Temperaturerhöhung statt, und es ist keine Entwickelung von Wasserstoffgas zu bemerken, so daß das Eisen und der Kiesel sich nur auf Kosten der atmosphärischen Luft, und nicht auf Kosten des Wassers oxydiren. Die Erfahrung hat auch bewiesen, daß man nach dieser Methode die größte Menge von Kohle aus dem Eisen erhält.

Zu der Operation sind acht Tage nöthig, wenn man mit ungefähr 10 Grammen des kohlehaltigen Eisens arbeitet; sie ist indessen desto schneller beendet, je feiner das Eisen gepulvert worden ist. Wenn das Eisen sehr spröde ist, wie das weiße Gußeisen und der gehärtete Stahl, so stößt man es in einem Mörser von Gußeisen; man siebt es und reibt es in einem Agatmörser. Ist hingegen das Eisen mehr oder weniger geschmeidig, wie das graue Roheisen, so verwandelt man es in Feilspähne, wozu man sich indessen einer sehr harten und feinen Feile bedienen muß. Man legt dann ungefähr 10 Grammen der Eisenfeile in eine weite Abdampfschale von Porcellan, befeuchtet sie mit Wasser und läßt das Ganze ruhig stehen. Am andern Morgen findet man das Eisen mit einer großen Menge von Rost bedeckt; man befeuchtet es von neuem, zerreibt es, gießt Wasser hinzu, schlämmt das gebildete Eisenoxyd ab, und läßt das nicht oxydirte Eisen sich oxydiren, indem man Sorge trägt es immer feucht zu erhalten. Wenn die Oxydation vollendet ist, so setzt man zu allen Flüssigkeiten und den Eisenoxydabsätzen Chlorwasserstoffsäure im Uebermaaße, dampft Alles beinahe bis zur Trockniß ab, behandelt den Rückstand mit Chlorwasserstoffsäure und wäscht ihn aus. Es ist gut, denselben nach dem Trocknen beim Ausschluß der Luft zu erhitzen und dann zu wägen. Man glüht ihn darauf in einem kleinen Platintiegel beim Zutritt der Luft so lange, bis alle Kohle verbrannt ist, und wägt den

Rückstand; man findet dann die Menge der Kohle
ch den Verlust. Der Rückstand ist Kieselsäure. Ent-
t diese Schuppen von Graphit, so kocht man sie mit
r Kaliauflösung, welche die Kieselsäure auflöst und
Graphit ungelöst zurückläfst.

Eine sehr kleine Menge einer Säure beschleunigt die
dation des Eisens durch die Luft sehr; da indessen
rch etwas Wasserstoffgas entwickelt wird, so ent-
t ein kleiner Verlust an Kohle, und man mufs sie
r nicht anwenden. Aber man kann zu dem Wasser,
hes zum Anfeuchten des Eisens gebraucht wird, etwas
rnatrium setzen, wodurch die Oxydation ohne die ge-
te Wasserstoffgasentwickelung beschleunigt wird.

Bei der Bestimmung des Kohlengehalts des Eisens
durchaus berücksichtigt werden, in welchem Zu-
le sich die Kohle im Eisen befindet. In den grauen
n des Roheisens ist, nach Karsten, ein Theil der
le chemisch mit dem Eisen zu Kohleneisen verbun-
ein anderer Theil der Kohle aber als reine krystal-
he Kohle (Graphit) mit dem Eisen nur mechanisch
nigt. Man glaubte früher, dafs der Graphit eine
ische Verbindung von wenigem Eisen mit vieler
e sei, doch ist jetzt durch Karsten ausgemacht,
er aus reiner Kohle besteht. Um nun die Menge
Graphits in einem Roheisen auszumitteln, löst man,
Karsten (dessen Handbuch der Eisenhüttenkunde,
I. S. 370.), eine gewogene Menge von diesem in Sal-
säure, zu welcher etwas Chlorwasserstoffsäure hin-
fügt worden ist, auf. Der Rückstand enthält dann
krystallinische Kohle (Graphit) und eine extractiv-
artige Kohlenverbindung, die von der Kohle des Koh-
sens herrührt; auch findet man darin noch Kiesel-
und einige Oxyde, deren Metalle mit dem Eisen
nden waren. Man übergiefst den Rückstand mit
Auflösung von reinem Kali, wodurch die extractiv-
rtige Kohlenverbindung, und auch die Kieselsäure,

wenn diese vorhanden ist, aufgelöst wird; der Graphit wird hingegen nicht davon angegriffen. Nach dem Aussüfsen kann man den Rückstand noch mit Chlorwasserstoffsäure behandeln, um ihn vollkommen zu reinigen; er wird darauf ausgewaschen, getrocknet und gewogen. — Hat man nun durch Chlorsilber den ganzen Gehalt an Kohle in einem andern Theile des Eisens bestimmt, so braucht man nur die Menge des Graphits hiervon abzuziehen, um die Menge der Kohle zu erfahren, welche mit dem Eisen zu Kohleneisen chemisch verbunden war. Es ist hier indessen zu berücksichtigen, dafs die durch Chlorsilber ausgeschiedene Kohle noch Kieselsäure und andere Substanzen enthalten kann, die quantitativ bestimmt und vom Gewichte der Kohle abgezogen werden müssen.

Da in den kohlehaltigen Eisenarten die andern Bestandtheile in noch kleinerer Menge, als die Kohle, enthalten sind, und da es auch oft von Wichtigkeit sein kann, die Menge derselben genau zu wissen, so ist es gut, zur Bestimmung eines jeden dieser Bestandtheile eine eigene Untersuchung zu unternehmen.

Der Gehalt an Schwefel ist, nach Karsten (dessen Eisenhüttenkunde, Th. I. S. 408.), auch bei dem rothbrüchigsten Eisen so unbedeutend, dafs er, nach Oxydation des Eisens durch Königswasser, durch Auflösungen von Baryterdesalzen nicht mit Zuverlässigkeit ausgemittelt werden kann. Um daher den Gehalt an Schwefel zu bestimmen, ist es besser, das Eisen in Chlorwasserstoffsäure aufzulösen, und die ganze Schwefelmenge desselben als Schwefelwasserstoffgas zu verflüchtigen. Zu dieser Untersuchung kann man eine Quantität von 5 Grammen Eisen anwenden, welches bis zur Gröfse eines Hirsekorns zerstückt wird. Man löst es in einem solchen Apparate, wie S. 358. abgebildet ist, ohne Wärme dabei anzuwenden, langsam auf. In den Flaschen befindet sich eine metallische Auflösung, am besten Kupferchloridauf-

lösung. Die Zersetzung des Schwefelwasserstoffgases erfolgt bei sehr langsamer Entwickelung desselben schon in der ersten Flasche vollständig; es ist daher nicht nöthig, mehr als zwei Flaschen mit dem Apparate in Verbindung zu bringen. Es erfordern die Roheisenarten 10 bis 14 Tage, die Stahlarten 8 bis 10 Tage, und die Stabeisenarten 3 bis 4 Tage zur vollständigen Auflösung. Um das Schwefelwasserstoffgas, welches nach vollendeter Auflösung noch in der Entbindungsflasche enthalten sein könnte, vollständig von der metallischen Auflösung absorbiren zu lassen, vertreibt man es durch Kohlensäuregas auf die Weise, wie es S. 359. gezeigt worden ist, aus der Entbindungsflasche.

Um den Phosphorgehalt des kohlehaltigen Eisens zu bestimmen, löst man eine neue Menge desselben in Salpetersäure, und zwar in der Wärme, auf; es wird dadurch der Phosphor in Phosphorsäure verwandelt. Man kann zwar, statt in Salpetersäure, das Eisen in Königswasser auflösen, doch ist dies nicht so gut. Eine Quantität von 3 Grammen Eisen ist zu dieser Untersuchung hinreichend. Die Auflösung wird in einer Porcellanschale bis zur Trocknifs abgedampft, und in derselben so stark wie möglich erhitzt. Die trockene Masse mengt man in einem Platintiegel mit dem drei- bis vierfachen Gewicht an kohlensaurem Kali, und glüht sie hiermit. Die geglühte Masse wird nach dem Erkalten mit Wasser behandelt; hierin löst sich phosphorsaures Kali und das überschüssig zugesetzte kohlensaure Kali auf, während das Eisenoxyd ungelöst zurückbleibt und abfiltrirt wird. Enthält nun die zur Untersuchung angewandte Eisenart Schwefel, so befindet sich in der vom Eisenoxyde abfiltrirten Flüssigkeit auch schwefelsaures Alkali. Bei Gegenwart von Mangan enthält die Auflösung auch mangansaures Kali; dies wird indessen durch längere Digestion zersetzt, und es scheiden sich braune Flocken von Manganoxyd ab. Die filtrirte Auflösung wird mit Salpeter-

säure vorsichtig übersättigt, und kann zur Abscheidung von aufgelöster Kieselsäure, wenn Kiesel in dem Eisen enthalten war, bis zur Trocknifs abgedampft werden. Die trockene Masse wird mit Salpetersäure befeuchtet und nach einiger Zeit mit Wasser übergossen, wovon die Kieselsäure ungelöst bleibt. Die Auflösung versetzt man mit Ammoniak, wodurch, bei Gegenwart von Aluminium im Eisen, basisch phosphorsaure Thonerde gefällt wird. Die alkalische Flüssigkeit macht man hierauf durch Essigsäure sehr schwach sauer, und fällt die Phosphorsäure durch eine Auflösung von essigsaurem Bleioxyd. Das entstandene phosphorsaure Bleioxyd wird auf die Weise behandelt, wie es S. 401. gezeigt worden ist. Man mufs hierbei darauf Rücksicht nehmen, dafs bei Gegenwart von Schwefel in dem zur Untersuchung angewandten Eisen, neben dem phosphorsauren Bleioxyde, auch schwefelsaures Bleioxyd gefällt werden kann. Da man aber in diesem Falle schon durch einen andern Versuch die Menge des Schwefels bestimmt hat, so kann man leicht berechnen, wie viel schwefelsaures Bleioxyd hierbei gefällt wird, und diese Menge von der des erhaltenen phosphorsauren Bleioxyds abziehen. Bestimmt man daher die Menge des Bleioxyds, so weifs man, wie viel davon mit Schwefelsäure, und wie viel mit Phosphorsäure verbunden war.

Diese Methode, den geringen Gehalt an Phosphor im Eisen, oder vielmehr von Phosphorsäure in der salpetersauren Auflösung aufzufinden, ist der vorzuziehen, nach welcher die Auflösung mit Ammoniak übersättigt, und die Phosphorsäure durch Schwefelwasserstoff-Ammoniak getrennt wird; hierbei kann man einen sehr geringen Gehalt an Phosphorsäure sehr leicht übersehen, wenn man das Ganze nicht hinlängliche Zeit mit dem Schwefelwasserstoff-Ammoniak hat digeriren lassen.

Sollte Chrom in dem zur Untersuchung angewandten kohlehaltigen Eisen enthalten sein, so kann die Menge desselben auf eine ähnliche Weise, wie die des Phos-

ors, bestimmt werden. Durch Glühen mit kohlensau-
n Kali wird chromsaures Kali gebildet, das sich, wie
s phosphorsaure Kali, im Wasser auflöst. Die fernere
handlung ist die nämliche; man erhält chromsaures Blei-
yd und, wenn Phosphor zugleich zugegen ist, phosphor-
ures Bleioxyd, das durch chromsaures Bleioxyd gelblich
ärbt ist. Nach dem Wägen behandelt man den Nie-
schlag mit Chlorwasserstoffsäure und Alkohol, wodurch
sphorsaures Bleioxyd und Chlorblei ungelöst bleiben,
rend Chromoxyd aber aufgelöst wird; es wird dies
der abfiltrirten Flüssigkeit, nach Verdampfung des
ohols durch Ammoniak, gefällt.

Sollte das Eisen Vanadin enthalten, so schmilzt man
nach Sefström (Poggendorff's Annalen, Bd. XXI.
7.), im zertheilten Zustande mit Salpeter, und behan-
die geschmolzene Masse mit Wasser, welches vana-
aures Kali auflöst. Man fällt, nachdem die Flüssig-
neutralisirt worden ist, die Vanadinsäure durch essig-
res oder salpetersaures Bleioxyd, bringt den Nieder-
ag auf ein Filtrum und süfst ihn aus. Er enthält ge-
nlich noch Phosphorsäure, auch Thonerde und Zir-
erde. Man übergiefst ihn mit concentrirter Chlor-
serstoffsäure, setzt etwas Alkohol hinzu, und stellt
Gemenge auf einige Stunden in eine Temperatur, die
bis zum Sieden geht. Die blaue Lösung von chlor-
serstoffsaurem Vanadinoxyd und den übrigen Substan-
wird abgedunstet, der Rückstand in Wasser gelöst
mit Salpetersäure versetzt, um das Vanadinoxyd in
adinsäure zu verwandeln, die man mit kohlensaurem
i sättigt; man dampft die Auflösung ab, und glüht die
masse in einem Platintiegel, bis sie geschmolzen ist.
auf löst man sie in möglichst wenigem Wasser, und
ein Stück Chlorwasserstoff-Ammoniak in die Auflö-
. Während dies sich löst, bildet sich vanadinsaures
oniak, welches niederfällt. Man bringt es auf ein
um, wäscht es, zur Entfernung der Phosphorsäure,

mit einer Auflösung von Chlorwasserstoff-Ammoniak, und nimmt dasselbe durch Weingeist fort. Das vanadinsaure Ammoniak wird durch Glühen in Vanadinsäure verwandelt, deren Gewicht bestimmt wird.

Der Gehalt an Kiesel im Eisen muſs theils als Kieselsäure in dem Rückstande bei der Auflösung, theils in der sauren Auflösung selbst aufgesucht werden.

Ein Gehalt von Titan, der, wenn er vorkommen sollte, nur höchst gering sein wird, da sich das Titan nicht mit dem Eisen zu legiren scheint, kann auf keine andere Weise abgeschieden werden, als wenn man die salpetersaure Auflösung so behandelt, wie es S. 251. angegeben ist.

Um den Mangangehalt in den Eisenarten zu bestimmen, verfährt man mit der Auflösung des Eisens auf die Weise, wie es S. 78. gezeigt worden ist. Es ist bei der so sehr überwiegenden Menge des Eisenoxyds in der Auflösung nicht schwierig, selbst einen kleinen Mangangehalt genau zu bestimmen. — Auf ähnliche Weise wird die Talkerde im Eisen bestimmt, welche als Magnesium darin enthalten ist.

Bestimmung des Kohlenoxyds. — Von den Oxyden der Kohle hat man das Kohlenoxyd nur selten zu bestimmen. Die quantitative Bestimmung desselben geschieht auf die Weise, daſs man es durch Detonation mit Sauerstoffgas in Kohlensäuregas verwandelt, und aus dem Volum, oder aus dem Gewichte dieses Gases, die Menge des Kohlenoxydgases berechnet. Hat man das Volum einer hinreichenden Quantität des zur Untersuchung angewandten Kohlenoxydgases über Quecksilber in einer graduirten Röhre, in welcher eine Verpuffung durch den elektrischen Funken geschehen kann, genau bestimmt, so bringt man, dem Volum nach, etwas mehr als halb so viel Sauerstoffgas hinzu, und leitet durch das Gasgemenge einen elektrischen Funken. War das Kohlenoxydgas sehr rein, so giebt ein Volum Kohlenoxydgas

ein Volum Kohlensäuregas. War daher genau zu einem Volum Kohlenoxydgas ein halbes Volum Sauerstoffgas gesetzt worden, so beträgt das Volum des Gases nach der Detonation ein Volum. Um aber mit gröfserer Genauigkeit die Menge des entstandenen Kohlensäuregases zu erfahren, bestimmt man nach der Detonation zuerst das Volum des Gases; hierauf befestigt man eine kleine Stange von Kalihydrat, das sehr schwach benetzt worden ist, an einen dünnen eisernen Draht, wozu man gewöhnlich feinen geglühten eisernen Klaviersaitendraht nimmt, und bringt sie durch das Quecksilber in das Gas. Das Kohlensäuregas wird vom Kali absorbirt; in dem Maafse, dafs hierdurch das Quecksilber höher in die Röhre steigt, schiebt man auch den Draht mit dem Kali höher in die Röhre, so dafs dies sich immer über der Quecksilberfläche befindet. Wenn keine Absorption mehr statt findet, zieht man das Kali durch den Draht heraus, und bestimmt genau das Volum des übriggebliebenen Gases. Auf diese Weise findet man genau das Volum des Kohlensäuregases, wodurch man leicht die Menge des Kohlenoxydgases bestimmen kann. Das übriggebliebene Gas besteht, wenn das untersuchte Kohlenoxydgas rein war, aus Sauerstoffgas, das immer in einem Ueberschusse hinzugesetzt werden mufs. Was übrigens die Vorsichtsmaafsregeln betrifft, die bei diesem Versuche nicht vernachlässigt werden müssen, so sind es die, welche überhaupt bei der quantitativen Bestimmung der Gasarten beobachtet werden müssen, und welche in dem 53sten Abschnitt dieser Abtheilung, wo von der Analyse der meisten Gasarten die Rede sein wird, umständlich werden angegeben werden.

Bestimmung der Oxalsäure. — Die quantitative Bestimmung der zweiten Oxydationsstufe der Kohle, der Oxalsäure, geschieht am besten auf die Weise, dafs man sie durch eine Kalkerdeauflösung als oxalsaure Kalkerde fällt. Ist daher die Oxalsäure in einer Flüssigkeit

aufgelöst, so sättigt man die Auflösung so genau wie möglich durch Ammoniak und verdünnt sie mit Wasser. Hierauf setzt man zu derselben die Auflösung eines neutralen Kalkerdesalzes, wozu sich in den meisten Fällen eine Auflösung von Chlorcalcium am besten eignet; die entstandene oxalsaure Kalkerde wird ausgesüfst. Man könnte wohl aus dem Gewichte derselben das der Oxalsäure berechnen; da es aber schwer hält, durch Trocknen das Wasser der oxalsauren Kalkerde vollständig zu vertreiben, und da es sehr unsicher ist, sie mit ihrem Wassergehalte zu bestimmen, so ist es am besten, die oxalsaure Kalkerde durch Glühen in kohlensaure Kalkerde zu verwandeln, und aus dem Gewichte derselben das der Oxalsäure zu bestimmen. Die Verwandlung der oxalsauren Kalkerde in kohlensaure geschieht auf die Weise, wie es S. 20. angegeben worden ist. — Man mufs bei der Fällung der oxalsauren Kalkerde darauf sehen, dafs die Flüssigkeit nicht freies Ammoniak enthält, weil dann nach einiger Zeit beim Zutritt der Luft, aufser der oxalsauren Kalkerde, auch noch kohlensaure Kalkerde gefällt wird.

Die Bestimmung der Oxalsäure in den im Wasser auflöslichen oxalsauren Salzen geschieht auf dieselbe Weise. Hat man ein neutrales oxalsaures Salz zu untersuchen, so wird es blofs in Wasser aufgelöst und durch die Auflösung eines neutralen Kalkerdesalzes gefällt. Hat man ein saures Salz, so wird die Auflösung desselben vorher mit Ammoniak genau gesättigt.

Da die neutralen oxalsauren Salze des Kali's und Natrons, so wie die der Baryterde, Strontianerde und selbst auch der Kalkerde, durch Glühen in neutrale kohlensaure Salze verwandelt werden, so kann man die Menge der Oxalsäure darin sehr leicht erfahren; man braucht nur eine gewogene Quantität davon zu glühen, und die Menge des entstandenen kohlensauren Salzes zu bestimmen, woraus sich dann die Menge der Oxalsäure und die des Krystallisationswassers leicht berechnen läfst. — Andere oxal-

saure Salze können auf diese Weise nicht untersucht werden. Einige von ihnen entwickeln beim Glühen ein Gemenge von Kohlensäure- und Kohlenoxydgas, indem die Base des Salzes rein zurückbleibt, andere geben nur Kohlensäuregas, indem die Base reducirt und als Metall zurückbleibt; doch sind diese Zersetzungen nicht so vollständig, dafs man durch die Menge des erhaltenen Kohlensäuregases genau die der Oxalsäure bestimmen kann.

Enthält eine unlösliche oder schwerlösliche oxalsaure Verbindung Wasser, und will man die Menge der Oxalsäure unmittelbar bestimmen, so kann man in den meisten Fällen das oxalsaure Salz dadurch zerlegen, dafs man es hinlängliche Zeit mit einer Auflösung von kohlensaurem Kali kocht. Wenn die Base mit der Kohlensäure eine unlösliche Verbindung bildet, so bleibt diese ungelöst zurück, während die Oxalsäure sich mit Kali verbindet und auflöst. Die Auflösung wird genau durch Chlorwasserstoffsäure gesättigt, und die Oxalsäure durch die Auflösung eines neutralen Kalkerdesalzes gefällt.

Da die Oxalsäure in allen oxalsauren Salzen durch concentrirte Schwefelsäure in ein Gemenge von gleichen Volumen von Kohlenoxydgas und Kohlensäuregas zerlegt wird, so kann man hierauf eine Methode gründen, jene Säure in allen ihren Verbindungen genau zu bestimmen. Man legt eine gewogene Menge der oxalsauren Verbindung in ein kleines Kölbchen, oder in ein kleines Reagensglas, das mit einem Korke luftdicht verschlossen wird, durch welchen eine gebogene feine Röhre (Thermometerröhre) geht. Man übergiefst die oxalsaure Verbindung mit einem Ueberschusse von concentrirter Schwefelsäure, verschliefst sie sogleich mit dem Korke, und bringt die Gasableitungsröhre unter einen graduirten Cylinder, welcher mit Quecksilber angefüllt ist. Man erhitzt darauf das Glas, erst langsam, damit während der begonnenen Gasentwickelung die schäumende Flüssigkeit nicht in die Röhre steigt, darauf stärker, damit etwas Schwefelsäure anfängt sich zu verflüchtigen und durch

die Röhre in den graduirten Cylinder steigt. Sodann läfst man das Ganze vollständig erkalten, wodurch allmählig Quecksilber anfängt durch die Röhre in das Glas zu steigen, und nach dem gänzlichen Erkalten (welches man sehr beschleunigen kann, wenn man das Kölbchen von aufsen mit etwas Aether benetzt) ist der ganze Raum des Glases und der Röhre entweder vollständig mit Quecksilber und der rückständigen Schwefelsäure angefüllt, oder es sind einige unbedeutende Blasen Gas durch die Dämpfe der Schwefelsäure nicht vollständig in den graduirten Cylinder übergetrieben worden und zurückgeblieben.

In dem graduirten Cylinder bestimmt man die Menge des Kohlensäuregases auf eine Weise, wie es weiter unten, bei der Bestimmung der Kohlensäure, wird gezeigt werden. Aus dem Gehalte der Kohlensäure berechnet man den der Oxalsäure nach den Tabellen.

Man kann annehmen, dafs, wenn man das Volum des Kohlensäuregases bestimmt, dasselbe trocken ist, indem die Feuchtigkeit wohl durch die Schwefelsäure ganz absorbirt wird.

Bestimmung der Kohlensäure. — Die Bestimmung der dritten Oxydationsstufe der Kohle, der Kohlensäure, kommt sehr häufig vor; sie geschieht auf verschiedene Weise. Hat man Kohlensäure im gasförmigen Zustande, und will man die Menge derselben bestimmen, so mifst man zuerst in einer graduirten Glasröhre das Volum derselben genau über Quecksilber; hierauf befestigt man eine kleine Stange von Kalihydrat, die schwach befeuchtet worden ist, an einen geglühten Klaviersaitendraht von Eisen, und bringt sie durch das Quecksilber in die Röhre. Die Kohlensäure wird von dem Kali sehr langsam absorbirt; wenn keine Absorption nach 24 Stunden mehr statt findet, zieht man den Draht mit dem Kali aus der Röhre, und bestimmt genau das Volum des nicht absorbirten Gases, wodurch sich das des Kohlensäuregases ergiebt. Aus dem Volum des absorbirten Kohlen-

säuregases bestimmt man das Gewicht desselben nach Methoden, welche im letzten Abschnitte dieses Werkes werden angegeben werden.

Ist hingegen das Kohlensäuregas in einer grofsen, nicht graduirten Glasglocke über Quecksilber enthalten, so legt man etwas Kalihydrat in ein kleines Gläschen, überbindet dies mit Handschuhleder, und schiebt es, wenn es genau gewogen worden ist, an einem geglühten eisernen Klaviersaitendraht befestigt, durch das Quecksilber in die Glocke. Es wird die Kohlensäure langsam absorbirt; wenn nach längerer Zeit die Absorption aufgehört hat, zieht man das Gläschen mit dem Drahte aus der Glocke, reinigt es von den anhängenden Quecksilberkügelchen, und wägt es. Die Gewichtszunahme zeigt die Menge der absorbirten Kohlensäure an. — Es versteht sich, dafs bei Anwendung dieser Methoden das Kohlensäuregas nicht mit solchen Gasarten gemengt sein darf, welche von dem Kalihydrat auch absorbirt werden.

Wenn die Kohlensäure in festen Substanzen enthalten ist, so richtet sich die quantitative Bestimmung derselben gewöhnlich darnach, ob sie sich durch Glühen leicht von den mit ihr verbundenen Basen trennen läfst oder nicht. Die meisten Verbindungen der Kohlensäure sind von der Art, dafs sie beim Glühen über einer Spirituslampe mit doppeltem Luftzuge die Kohlensäure vollständig verlieren. Es läfst sich daher in solchen Verbindungen die Menge der Kohlensäure sehr genau durch den Glühverlust bestimmen, wenn nicht aufser der Kohlensäure zugleich noch andere flüchtige Bestandtheile zugegen sind. In den Verbindungen der Kohlensäure mit allen eigentlichen Metalloxyden, so wie auch in denen mit der Talkerde, kann auf diese Weise der Gehalt an Kohlensäure bestimmt werden; es bleibt dann das Metalloxyd oder die Talkerde rein zurück. Wenn das Metalloxyd sehr leicht reducirbar ist, wie z. B. Bleioxyd, Cadmiumoxyd u. s. w., so geschieht das Glühen in einem gewo-

genen kleinen Porcellantiegel; ist dies hingegen nicht der Fall, so nimmt man dazu einen Platintiegel.

Einige kohlensaure Verbindungen, die zwar beim Glühen ihren Gehalt an Kohlensäure leicht verlieren, deren Metalloxyde aber während dessen durch den Zutritt der Luft höher oxydirt werden, wie z. B. kohlensaures Eisenoxydul, kohlensaures Manganoxydul und kohlensaures Kobaltoxyd, müssen auf eine andere Weise untersucht werden. Man kann sie in der Atmosphäre einer Gasart glühen, in welcher die Metalloxyde sich nicht höher oxydiren können. Hierzu eignen sich von den Gasarten, die man sich leicht verschaffen kann, nur Stickstoffgas und Kohlensäuregas, da die andern auf die Metalloxyde einwirken, und sie entweder reduciren, oder andere Verbindungen mit ihnen bilden. Da es mit Umständen verknüpft ist, einen Strom von Stickstoffgas über die gewogene Verbindung, während sie geglüht wird, zu leiten, so bedient man sich des Kohlensäuregases dazu, obgleich in einer Atmosphäre von Kohlensäuregas die Kohlensäure durch Glühen schwerer aus ihren Verbindungen ausgetrieben wird, als in der Atmosphäre einer jeden andern Gasart.

Es wird zu dieser Operation ein Apparat angewandt, wie er S. 116. abgebildet ist. Die zu untersuchende Verbindung wägt man in der Glaskugel *g*, und verbindet sie mit einer Entbindungsflasche. In dieser wird ein Strom von Kohlensäuregas, aus Kreide und verdünnter Salpetersäure, oder auch aus verdünnter Schwefelsäure, entwickelt; um dieses Gas zu trocknen, leitet man es durch eine Röhre, in welcher sich Chlorcalcium befindet. Wenn der ganze Apparat sich mit Kohlensäuregas angefüllt hat, bringt man nach und nach die Kugel durch eine Spirituslampe mit doppeltem Luftzuge zum Glühen, und hält mit dem Glühen ziemlich lange an. Während des Erkaltens läfst man noch das Kohlensäuregas über die Verbindung streichen, und wägt sie dann in der Glaskugel

Der Gewichtsverlust, der durch das Glühen entstanden ist, zeigt den Gehalt an Kohlensäure in der zur Untersuchung angewandten Verbindung an. Es ist nothwendig, nach dem Wägen die Glaskugel noch einmal mit dem Apparate zu verbinden und von Neuem zu glühen, um zu sehen, ob die Kohlensäure vollständig ausgetrieben ist, oder ob noch ein zweiter Gewichtsverlust entsteht. Endlich mufs man die geglühte Verbindung mit etwas Wasser, und darauf mit Chlorwasserstoffsäure übergiefsen, um zu sehen, ob auch hierdurch keine Entwickelung von Kohlensäuregas mehr entsteht. — Walmstedt (Schweigger's Jahrbuch, Bd. XXXV. S. 400.) hat sich zuerst dieser Methode bedient. — Auf dieselbe Weise verfährt man, wenn neben den genannten Oxyden noch andere Basen mit Kohlensäure verbunden sind, was am häufigsten statt findet, da sie selten allein mit Kohlensäure verbunden vorkommen. Nur wenn kohlensaure Kalkerde zugleich einen Bestandtheil der zu untersuchenden Verbindung ausmacht, darf diese Methode nicht angewandt werden, da durch Glühen mit der Flamme einer Spirituslampe mit doppeltem Luftzuge die kohlensaure Kalkerde ihre Kohlensäure nicht verliert.

Enthält eine kohlensaure Verbindung, die ihren Gehalt an Kohlensäure durch's Glühen leicht verliert, zugleich noch Wasser, so mufs nothwendig die Quantität desselben mit bestimmt werden. Man mufs zu dem Ende die kohlensaure Verbindung in einer kleinen Retorte, welche zuerst leer, und dann mit der zu untersuchenden Verbindung gewogen worden ist, glühen, das entweichende Wasser auffangen und wägen. Wenn man die Menge desselben von dem ganzen Gewichtsverlust, den die kohlensaure Verbindung durch's Glühen erlitten hat, abzieht, so ergiebt sich die Menge der Kohlensäure in der Verbindung.

Man verfährt hierbei am besten auf folgende Weise: Man bläst zuerst an eine Glasröhre, die von starkem Glase

sein mufs, eine Glaskugel, so dafs daraus ein kleiner Kolben entsteht, der beistehende Figur *a* hat. Wenn man das Gewicht desselben bestimmt hat, legt man so viel von der kohlensauren Verbindung in die Kugel, wie man zur Untersuchung anwenden will; hierauf wägt man das Ganze, und erfährt dadurch die Menge der Verbindung, die zum Versuche angewandt wird. Man zieht nun die Röhre des Glaskolbens, ungefähr einen halben Zoll von der Kugel, zu einer Spitze aus, und biegt sie zugleich, so dafs dadurch die Form einer kleinen Retorte entsteht, wie die unten stehende Figur *a* zeigt. Diese wird darauf wieder gewogen, und




dann durch eine Cautschuckröhre mit einer kleinen Vorlage *b* in Verbindung gesetzt; die Spitze der Vorlage *b* geht in eine kleine Glasröhre *c*, welche mit Chlorcalcium gefüllt ist. Die Vorlage *b* und die Röhre *c* werden mit der Cautschuckröhre vor dem Versuche gewogen. Wenn der Apparat zusammengestellt ist, erhitzt man die Kugel *a* längere Zeit hindurch durch eine Spirituslampe. Der gröfste Theil des entweichenden Wassers sammelt sich in der Vorlage *b*; ein Theil davon wird als Dampf weiter geführt und durch das Chlorcalcium der Röhre *c* vollständig absorbirt. Wenn die Glaskugel *a* von sehr starkem Glase ist, so kann man eine solche Hitze geben, dafs die Kohlensäure vollständig ausgetrieben wird. Nach dem Erkalten schneidet man die Spitze der Retorte bei *d* ab, weil ein Wassertropfen an dem Ende der Spitze hän-

gen bleibt, und wägt die Vorlage *b* mit der Röhre *c* und der Spitze, doch wartet man so lange damit, bis das schwerere Kohlensäuregas durch atmosphärische Luft verdrängt worden ist. Hierauf trocknet man die Spitze und wägt sie allein. Die Gewichtszunahme, welche die Vorlage *b* und die Röhre *c* erhalten haben, besteht, nach Abzug des Gewichtes der getrockneten Spitze, aus Wasser. Man wägt nun noch die Retorte *a*, und rechnet das Gewicht der Spitze hinzu. Durch den Gewichtsverlust erfährt man die Menge des Wassers und der Kohlensäure gemeinschaftlich. Da nun die Menge des erhaltenen Wassers bekannt ist, so ergiebt sich dadurch die Menge der Kohlensäure von selbst.

Da aus wasserhaltigen kohlensauren Verbindungen das Wasser leichter als die Kohlensäure durch eine nicht sehr bedeutende Hitze vollständig ausgetrieben wird, und da oft durch eine sehr starke Hitze die Kohlensäure doch nicht vollständig verjagt wird, so ist es besser, auf die so eben beschriebene Weise die Menge des Wassers allein zu bestimmen. Um dann die gemeinschaftliche Menge des Wassers und der Kohlensäure zu erfahren, glüht man eine gewogene Quantität der Verbindung im Platintiegel. Man kann auch die Menge der Kohlensäure für sich allein bestimmen; dies geschieht dann auf die Weise, wie es gleich weiter unten wird beschrieben werden.

In den Verbindungen der Kohlensäure mit den feuerbeständigen Alkalien, so wie mit der Baryterde, der Strontianerde, und selbst auch mit der Kalkerde, kann die Kohlensäure nicht durch Glühen verjagt werden; denn auch die kohlensaure Kalkerde verliert ihren Kohlensäuregehalt durch starkes Glühen im Platintiegel über der Spirituslampe mit doppeltem Luftzuge nicht vollständig. Um in diesen Verbindungen den Gehalt an Kohlensäure zu bestimmen, treibt man die Kohlensäure durch andere stärkere Säuren aus; eine Methode, welche auch bei allen übrigen kohlensauren Verbindungen anwendbar ist.

Man verfährt hierbei auf verschiedene Weise. Hat man in einer festen kohlensauren Verbindung die Menge der Kohlensäure zu bestimmen, so bringt man eine gewogene Menge davon in eine mit Quecksilber gefüllte Glasröhre, welche über Quecksilber steht. Hat man die kohlensaure Verbindung im pulverförmigen Zustande, so wickelt man eine gewogene Menge davon in feines Filtrirpapier fest ein, und bringt sie ebenfalls in den mit Quecksilber gefüllten graduirten Cylinder. Man bringt darauf in den Cylinder eine flüssige Säure, welche die Kohlensäure sogleich aus der Verbindung austreibt. Man wählt in den meisten Fällen dazu Chlorwasserstoffsäure von mäfsiger Stärke, und wendet davon eine überschüssige Menge an. Man giefst die Säure in ein kleines Reagensglas, das man ganz damit anfüllt, und das man mit dem Daumen verschliefsen kann. So verschlossen bringt man es in das Quecksilber unter dem Cylinder, und läfst die Säure in denselben treten. In der Säure hat man vorher etwas kohlensaures Natron aufgelöst, um sie mit Kohlensäure zu sättigen, damit sie nichts von der Kohlensäure der zu untersuchenden Verbindung absorbiren kann. — Wenn die Säure die Verbindung vollständig zersetzt hat, und das entstandene Kohlensäuregas sich nicht vermehrt, bestimmt man das Volum desselben nach Vorschriften, die im letzten Abschnitte dieses Werkes werden angegeben werden.

Eine zweite Methode, die Kohlensäure in ihren Verbindungen zu bestimmen, ist, dafs man eine gewogene Menge derselben durch eine gewogene Menge einer Säure zersetzt, und nach vollständiger Zersetzung die entwichene Kohlensäure durch den Gewichtsverlust findet.

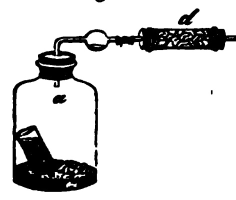
Um die quantitative Bestimmung der Kohlensäure auf diese Weise zu bewerkstelligen, braucht man nur auf einer Wage, welche bei einer etwas starken Belastung noch für kleine Gewichtsmengen empfindlich ist, in irgend einem Glase eine hinreichende Menge der Säure abzuwägen, die

zur

zur Zersetzung angewandt werden soll, und eine gewogene Menge der kohlensauren Verbindung hineinzubringen. Wenn man Sorge getragen hat, dafs durch ein concaves Glas, welches über das Gefäfs gelegt worden ist, Nichts durch's Versprützen hat verloren gehen können, so giebt nach vollständiger Zersetzung der Gewichtsunterschied die Menge der Kohlensäure an.

Es ist dies indessen keine Methode, die ein sehr genaues Resultat geben kann. Da es oft sehr lange dauert, bis die Zersetzung vollständig bewirkt worden ist, so kann sich leicht etwas von der zur Zersetzung angewandten Säure verflüchtigen; oder wenn diese schwer flüchtig, aber in einem verdünnten Zustande ist, so kann etwas vom Wasser derselben verdunsten. Einen noch gröfseren Verlust erhält man auf diese Weise, wenn man eine gelinde Wärme anwenden mufs, um die Zersetzung zu bewirken, wie dies manchmal der Fall ist. Man wendet daher diese Methode vorzüglich nur dann an, wenn man die Kohlensäure in einer Auflösung bestimmen will. Man tarirt diese, so wie die anzuwendende Säure, giefst alsdann eine der Flüssigkeiten vorsichtig zur andern, und bestimmt durch den Gewichtsverlust, doch erst nach längerer Zeit, die Menge der Kohlensäure. Zur Bestimmung der Kohlensäure zu technischen Zwecken ist diese Methode oft recht zweckmäfsig.

Um allen Verlust bei wissenschaftlichen Untersuchungen bei Bestimmung der Kohlensäure ganz zu vermeiden, richtet man den Versuch auf folgende Weise ein: Man legt in eine Flasche *a*, die eine ziemlich weite Mündung hat, aber mit einem Korke verschlossen werden kann, eine abgewogene Menge der zur Untersuchung bestimmten kohlensauren Verbindung, und bringt dann zugleich durch die Mündung ein kleines Gefäfs *b* mit einer zur Zersetzung der Substanz



hinreichenden Menge von Chlorwasserstoffsäure,
ner andern Säure, welche aber noch nicht mit
lensauren Verbindung in Berührung kommen da
geschieht am besten dadurch, dafs man ein St
Barometerröhre, die einen weiten Durchmesser
an einem Ende zugeschmolzen ist, mit der Sä
und das Ganze an die eine Wand der Flasche
Die Flasche wird darauf mit einem Korke ver
durch welchen eine Gasentbindungsröhre geht;
entbindungsröhre ist durch eine Cautschuckröh
ner kleinen Röhre *d*, die mit Chlorcalcium ang
verbunden. Es wird nun das Ganze auf eine
die bei einer ziemlich grofsen Belastung noch
kleine Gewichte empfindlich ist, gewogen, oder
nur tarirt. Ist dies geschehen, so bewegt man
sche *a*, um das kleine Gefäfs *b*, in welchem
enthalten ist, umzuwerfen. Die Säure kommt
der kohlensauren Verbindung in Berührung und
die Zersetzung derselben. Alles Wasser, das d
sprützung oder Verdampfung in anderen Appar
loren gehen könnte, wird durch das Chlorcal
Röhre *d* absorbirt. Wird die kohlensaure Ve
schwer, und nur durch Mitwirkung von Wärme
so kann man auch die Flasche *a* erwärmen, oh
Verlust befürchten zu dürfen. Ist die Zersetz
ständig erfolgt, so nimmt man vorsichtig auf k
den Kork ab, damit das Kohlensäuregas, welc
in der Flasche *a* enthalten ist, sich mit atmosp
Luft mengen und durch diese ausgetrieben werd
Man verschliefst dann wieder die Flasche und
doch erst am andern Tage, das Gewicht derselb
Gewichtsverlust giebt die Menge der entwichen
lensäure an.

Fritsche (Poggendorff's Annalen, Bd.
S. 304.) hat sich zur Bestimmung der Kohlensäu
andern zweckmäfsigen Apparates bedient, der be

iner wirklichen Gröfse abgezeichnet ist, und des-
ıe vollständige Beschreibung unnütz macht. Die
e Schlinge mit dem Haken ist von Platindraht,



und dient dazu, den Apparat unmittelbar an den Balken der Waage zu hängen, wodurch die Waage weniger belastet wird. Man wägt zuerst den Apparat ganz leer, bringt nachher die zu untersu-
Verbindung (ist sie pulverförmig, vermittelst ei-
nen Platinlöffels) in die eine Kugel, und wägt
Nun giefst man vermittelst eines langen Trich-
sichtig die Säure in die andere Kugel, füllt beide
nachdem man sie vorher durch etwas Baumwolle
Kugeln abgesperrt hat, mit kleinen Stückchen
lcium, legt obenauf wieder etwas Baumwolle, und
nn die mit kleinen Glasröhren versehene Korke
tzt wägt man den ganzen Apparat, der in diesem
Zustande höchstens 25 Grammen wiegt, und läfst
vorsichtig die Säure zu der kohlensauren Verbin-
efsen. Ist die Entwickelung der Kohlensäure be-
o erwärmt man die Flüssigkeit, um die zurück-
e Kohlensäure vollends auszutreiben, läfst den
wieder ziemlich erkalten, und zieht, nachdem
der einen Röhre eine zweite Chlorcalcium-Röhre
ndung gebracht hat, durch die andere Röhre mit
Lippen die noch im Apparate befindliche Koh-
heraus. Der Gewichtsverlust bei abermaliger
giebt selbst bei sehr kleinen Mengen die Quan-
entwichenen Kohlensäure genau an.

der Zersetzung der kohlensauren Verbindungen
uren ist zu bemerken, dafs einige derselben sich
ndere hingegen weit schwerer zerlegen lassen.
werden erst im gepulverten Zustande durch Säu-

ren, welche nicht zu concentrirt, sondern etwas verdünnt sein müssen, bei gelinder Erwärmung leicht und vollständig zersetzt. Zu diesen Verbindungen gehören besonders einige von denen, die in der Natur vorkommen, wie das kohlensaure Eisenoxydul (Spatheisenstein) und die Verbindung der kohlensauren Talkerde mit der kohlensauren Kalkerde (Bitterspath).

Will man eine Menge von Kohlensäure bestimmen, wenn dieselbe in einer Flüssigkeit aufgelöst ist, so geschieht dies vermittelst Fällung der Flüssigkeit durch die Auflösung eines Kalkerdesalzes als kohlensaure Kalkerde, oder besser durch die Auflösung eines Baryterdesalzes als kohlensaure Baryterde. Es kann dies geschehen, sowohl wenn die Kohlensäure in der Flüssigkeit aufgelöst ist, als auch, wenn dieselbe an Alkalien gebunden ist, und mit diesen einfach, anderthalbfach oder zweifach kohlensaure Salze bildet. Man setzt zu der Auflösung eine Auflösung von Chlorcalcium oder Chlorbaryum, und dann noch freies Ammoniak, wenn freie Kohlensäure, oder anderthalbfach, oder zweifach kohlensaure alkalische Salze darin enthalten sind; der Zusatz von Ammoniak ist unnöthig, wenn man bestimmt weiſs, daſs die Auflösung nur einfach kohlensaure Salze enthält. Hat man Ammoniak zu der Flüssigkeit setzen müssen, so muſs die Fällung in einer Flasche geschehen, welche luftdicht verschlossen werden kann. Nachdem der Niederschlag sich vollständig ausgeschieden hat, was erst nach mehreren Stunden der Fall ist, gieſst man zuerst die klare Flüssigkeit durch's Filtrum, übergieſst den Niederschlag mit warmem Wasser, und läſst ihn, nachdem man ihn damit geschüttelt hat, wiederum sich absetzen. Wenn man dies einige Male wiederholt hat, bringt man ihn auf's Filtrum. Der Trichter muſs während des Filtrirens gegen den Zutritt der Luft geschützt werden, damit sich durch den Kohlensäuregehalt derselben nicht die Quantität der ausgeschiedenen kohlensauren Erde vermehrt. Beim Auswa-

schen des Niederschlags der kohlensauren Kalkerde oder Baryterde tritt der unangenehme Umstand ein, dafs man nicht gehörig wissen kann, wann dafs Aussüfsen vollendet ist, da die kohlensaure Kalkerde und die kohlensaure Baryterde nicht durchaus unlöslich im Wasser sind. Man thut daher am besten, so lange auszusüfsen, bis die abfiltrirte Flüssigkeit kein Chlorsilber mehr in einer Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd hervorbringt, zu welcher man etwas freie Salpetersäure hinzugefügt hat. — Die kohlensaure Kalkerde wird darauf, wenn das Gewicht derselben bestimmt werden soll, aus welchem das der Kohlensäure berechnet werden kann, auf die Weise behandelt, wie es S. 20. gezeigt wurde. Die kohlensaure Baryterde hingegen kann man glühen, und das Filtrum derselben auf die gewöhnliche Weise verbrennen, ohne dafs man einen Verlust von Kohlensäure zu befürchten hat, weshalb die Anwendung des Chlorbaryums zur Fällung der Kohlensäure vor der des Chlorcalciums Vorzug verdient.

Enthält die Auflösung, in welcher die Kohlensäure bestimmt werden soll, Schwefelsäure, Phosphorsäure, oder andere Säuren, welche mit der Kalkerde schwerlösliche oder unlösliche Verbindungen bilden, so werden diese mit der kohlensauren Kalkerde gemeinschaftlich niedergeschlagen. Ist aufser Kohlensäure nur Schwefelsäure in der Auflösung, so mufs man zur Fällung, statt einer Auflösung von Chlorcalcium, sich nur des Chlorbaryums bedienen. Nach Wägung des Niederschlags behandelt man ihn mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure, wobei die schwefelsaure Baryterde ungelöst bleibt, deren Gewicht bestimmt wird. Aus dem Verluste findet sich das der kohlensauren Baryterde. — Sind andere Säuren, z. B. Phosphorsäure, in dem Niederschlage der Baryterde, so mufs in demselben, nachdem er geglüht worden ist, die Kohlensäure nach einer der Methoden, die im Vorhergehenden angeführt worden sind, bestimmt werden (S. 513. oder

S. 515.). Die Phosphorsäure wird darauf durch Bestimmung der Baryterde aus dem Verluste bestimmt (S. 410.), nachdem die Menge der Kohlensäure in demselben schon bekannt ist.

## XLVII. Bor.

**Bestimmung der Borsäure.** — Die quantitative Bestimmung der Borsäure ist mit vielen Schwierigkeiten verbunden. Wenn sie in einer Auflösung enthalten ist und sich keine andere Säure, oder nur Salpetersäure neben ihr befindet, so kann die Menge derselben auf eine ähnliche Weise, wie die der Arseniksäure und Phosphorsäure, bestimmt werden; man setzt nämlich zur Auflösung eine genau gewogene Menge reinen, frisch geglühten Bleioxyds, dampft sie darauf bis zur Trocknifs ab, und glüht den Rückstand in einer kleinen tarirten Platinschale. Die Menge der Borsäure findet man dann, wenn man das Gewicht des hinzugesetzten Bleioxyds von dem der geglühten Masse abzieht.

Es gelingt nicht, die Menge der Borsäure auf die Weise zu bestimmen, dafs man die Auflösung bis zur Trocknifs abdampft; ein Theil der Borsäure verflüchtigt sich dann mit den Dämpfen des Wassers, oder besonders des Weingeistes, wenn die Borsäure in demselben aufgelöst war.

Es giebt keine Methode, in Auflösungen die Menge der Borsäure unmittelbar dadurch zu bestimmen, dafs man sie als einen unlöslichen Niederschlag fällt, und aus der Menge des Niederschlags die Menge der Säure bestimmt. Die Borsäure bildet mit keiner Base eine Verbindung, die in Wasser vollkommen unlöslich ist. Am genauesten findet man daher in borsauren Verbindungen die Menge der Borsäure auf die Weise, dafs man in einer gewogenen Quantität die Menge der Basen, oder der mit der

rsäure verbundenen Substanzen bestimmt, und den Ge-
t an Borsäure durch den Verlust findet.

Trennung der Borsäure von Metalloxyden.
Die Trennung der Borsäure von Metalloxyden, die
einer sauren Auflösung durch Schwefelwasserstoffgas,
r aus einer neutralen oder alkalischen Auflösung durch
wefelwasserstoff-Ammoniak vollständig gefällt werden
nen, geschieht auf dieselbe Weise, wie die Phosphor-
re von diesen Metalloxyden getrennt wird; die Metho-
sind S. 401. und 403. angegeben.

Trennung der Borsäure vom Bleioxyd, der
lkerde, der Strontianerde und der Baryt-
le. — Von der Baryterde trennt man die Borsäure
ch Schwefelsäure, und von der Strontianerde, der
kerde und dem Bleioxyde könnte man sie vielleicht
eine ähnliche Weise trennen, wie man die Arsenik-
re und die Phosphorsäure von diesen Basen trennt
315. und 410.).

Trennung der Borsäure von feuerbestän-
gen Basen. — Es giebt eine Methode, die Borsäure
allen feuerbeständigen Basen zu trennen, wenn sich
Verbindungen derselben durch concentrirte Schwefel-
re zerlegen lassen, was bei dem allergröfsten Theile
selben der Fall ist. Nach dieser Methode, die Arf-
dson angegeben hat (*Vetenskaps Academiens Hand-
gar*, 1822, *pag.* 93.), verfährt man so: Man mengt
en gewogenen Theil der borsauren Verbindung im
gepulverten Zustande in einem Platintiegel, oder in
er Platinschale, mit der drei- oder vierfachen Menge
fein geriebenem Flufsspath, der aber von der höch-
n Reinheit und frei von Kieselsäure sein mufs. Das
menge wird dann mit so viel concentrirter Schwefel-
re übergossen, dafs beim Umrühren mit einem Platin-
ten ein dicker Brei entsteht. Hierauf erhitzt man das
nze und glüht es zuletzt so lange, bis keine saure
mpfe mehr entwickelt werden. Die Borsäure wird

dadurch in Fluorborgas verwandelt, und entweicht vollständig, so wie sich später, durch die Erhitzung bis zum Glühen des Tiegels, auch die überschüssig zugesetzte Schwefelsäure verflüchtigt. Alle Basen der Verbindung bleiben an Schwefelsäure gebunden zurück; sie sind noch gemengt mit der ganzen Menge der schwefelsauren Kalkerde, die durch Zersetzung des Flusspaths entstanden ist. Die Menge der einzelnen Basen findet man nun nach Methoden, die früher angegeben worden sind. Wenn man sie genau bestimmt hat, so ergiebt sich die Menge der Borsäure durch den Verlust. Bilden die Basen mit Schwefelsäure Verbindungen, welche im Wasser ziemlich leicht auflöslich sind, so süſst man gewöhnlich die geglühte Masse so lange aus, bis man glaubt, daſs die unaufgelöste schwefelsaure Kalkerde, womit die übrigen Basen gemengt sind, frei von den leichtlöslichen schwefelsauren Salzen sei. Aus der abfiltrirten Flüssigkeit fällt man dann zuerst durch oxalsaures Ammoniak die Kalkerde der aufgelösten schwefelsauren Kalkerde, und bestimmt dann die Basen quantitativ.

Man sieht ein, daſs auf diese Weise alle nicht wasserhaltige und durch Schwefelsäure zersetzbare borsaure Verbindungen analysirt werden können. Auch die, welche Kalkerde enthalten, können nach dieser Methode untersucht werden, wenn man die Menge des hinzuzusetzenden reinen Fluſsspaths ganz genau wägt; es wird dann von der Menge der erhaltenen Kalkerde so viel Kalkerde abgerechnet, als durch den hinzugesetzten Fluſsspath hinzugekommen ist.

Man könnte sich in diesen Fällen, oder überhaupt immer mit gröſserem Vortheil des Fluorbaryums zur Zersetzung bedienen, wenn nur nicht die Anwendung des Fluſsspaths weit wohlfeiler wäre. Die besten Dienste leistet in dieser Hinsicht die reine, in einer Retorte von Platina bereitete Fluorwasserstoffsäure, deren sich auch Berzelius (Poggendorff's Annalen, Bd. II. S. 128)

zur Zersetzung der borsauren Salze bedient hat. Das zu untersuchende borsaure Salz wird in einem tarirten Platintiegel mit einer Mischung von Fluorwasserstoffsäure und Schwefelsäure zersetzt, das Ganze erhitzt, bis zur Trocknifs abgedampft, und der trockene Rückstand geglüht; es bleiben dann die Basen, welche sich in der borsauren Verbindung befanden, an Schwefelsäure gebunden zurück.

Trennung der Borsäure von der Kieselsäure. — Ist in einer Verbindung, neben der Borsäure, auch Kieselsäure enthalten, und läfst sich eine solche Verbindung durch Säuren zerlegen, so kann man nach den zuletzt angegebenen Methoden die Quantität beider Säuren nur gemeinschaftlich bestimmen. Es kann dann eine neue Menge der Verbindung dazu angewandt werden, um die Menge der Kieselsäure zu finden. Man zerlegt zu dem Ende die Verbindung durch Chlorwasserstoffsäure, wobei die Kieselsäure ungelöst zurückbleibt und ihrem Gewichte nach bestimmt wird. Es ist indessen besser, die durch Chlorwasserstoffsäure zerlegte Verbindung bis zur Trocknifs abzudampfen, die trockene Masse mit Chlorwasserstoffsäure zu befeuchten, und dann erst, nach Behandlung der befeuchteten Masse mit Wasser, die Kieselsäure zu bestimmen.

Enthält eine Verbindung, in der Kieselsäure und Borsäure sich befinden, noch Wasser, wie z. B. der in der Natur vorkommende Datolith und Botryolith, so wendet man eine dritte Menge zur Bestimmung des Wassergehaltes an. Man hat dann nur nöthig, die Verbindung im Platintiegel zu glühen; aus dem Gewichtsverlust ergiebt sich dann die Menge des Wassers.

Sehr schwierig ist indessen die quantitative Bestimmung der Borsäure, wenn sie in solchen kieselsäurehaltigen Verbindungen sich befindet, welche sich nicht durch Säuren zerlegen lassen. Die Bestimmung derselben wird noch schwieriger, wenn die Borsäure dann nur in klei-

bunden ist, so zersetzt man die Verbindung gleichfalls durch Schwefelsäure; man mufs darauf aber die erhaltenen schwefelsauren Oxyde untersuchen, um aus der Zusammensetzung derselben die der Fluorverbindung zu berechnen.

Enthält eine Fluorverbindung Krystallisationswasser, so kann man in vielen Fällen die Menge desselben durch den Gewichtsverlust bestimmen, den eine gewogene Menge der Verbindung durch Glühen erleidet. In vielen Fällen geschieht indessen durch die gemeinschaftliche Wirkung der Luft und des Wassers eine theilweise Zersetzung, indem mit dem Wasser ein Theil des Fluors als Fluorwasserstoffsäure entweicht.

Um dies zu verhindern, und um die Menge des Krystallisationswassers in einer Fluorverbindung mit großer Genauigkeit zu bestimmen, mengt man einen Theil der Verbindung mit ungefähr sechs Theilen fein geriebenem und frisch geglühtem Bleioxyd in einer kleinen Retorte von Glas, und bedeckt die Mengung mit etwas Bleioxyd; hierauf bringt man das Ganze zum Glühen, wobei das Wasser entweicht, ohne im mindesten sauer zu sein. Die Retorte wird zuerst leer gewogen; wenn die zu untersuchende Fluorverbindung hineingebracht ist, bestimmt man wieder das Gewicht derselben. Nach der Mengung mit dem Bleioxyde wird das Ganze noch einmal gewogen und dann geglüht. Die Menge des Wassers findet man nach dem Erkalten durch den Gewichtsverlust. Das Glühen mufs in einer kleinen Retorte vorgenommen werden, weil auch das Fluorblei durch Glühen beim Zutritt der Luft etwas zersetzt wird. — Berzelius hat sich dieser Methode immer bedient, um die Menge des Krystallisationswassers in Fluorverbindungen zu bestimmen.

Trennung der Fluorverbindungen von Fluorwasserstoffsäure. — Hat man eine Verbindung von Fluor und einem Metalle zu untersuchen, die zugleich noch Fluorwasserstoffsäure enthält, so kann in sehr vie-

len Fällen die Menge der Fluorwasserstoffsäure durch den Gewichtsverlust bestimmt werden, den eine gewogene Menge der Verbindung durch Glühen in einem Platintiegel erleidet. Es bleibt dann immer Fluormetall zurück. Da jedoch in sehr vielen Fällen das zurückbleibende Fluormetall durch Glühen beim Zutritt der Luft etwas zersetzt wird, so mengt Berzelius, um den Gehalt an Fluorwasserstoffsäure zu bestimmen, in den meisten Fällen die Verbindung mit dem Sechsfachen ihres Gewichts an fein geriebenem und frisch geglühtem Bleioxyde zusammen, und glüht das Ganze. Es bildet sich auf diese Weise durch den Wasserstoff der Fluorwasserstoffsäure und durch den Sauerstoff des Bleioxyds Wasser, das nicht sauer ist. Um nun die Menge dieses Wassers zu bestimmen, verfährt man gerade so, wie bei der Bestimmung des Krystallisationswassers in Fluorverbindungen. Aus der Menge des erhaltenen Wassers berechnet man leicht die Menge der Fluorwasserstoffsäure in der Verbindung. — Wenn man eine andere Quantität der Verbindung durch Schwefelsäure zersetzt, so kann man aus der Menge des erhaltenen schwefelsauren Oxyds die gemeinschaftliche Menge des Fluors und der Fluorwasserstoffsäure finden, und leicht den Gehalt an Fluor bestimmen.

Enthält die Verbindung eines Fluormetalles mit Fluorwasserstoffsäure noch Krystallisationswasser, so besteht das Wasser, welches man durch die Behandlung mit Bleioxyd erhält, aus dem Krystallisationswasser der Verbindung, und dem Wasser, welches der Wasserstoff der Fluorwasserstoffsäure mit dem Sauerstoff des Bleioxyds gebildet hat. Man zersetzt alsdann ein andere Menge der Verbindung durch Schwefelsäure, und bestimmt aus dem erhaltenen schwefelsauren Oxyde die gemeinschaftliche Menge des Fluors, der Fluorwasserstoffsäure und des Krystallisationswassers. Hierauf zerlegt man die mit Bleioxyd geglühte Verbindung durch Schwefelsäure, und bestimmt die

von Feuchtigkeit in der Luft Kieselsäure aus dem F
kiesel ausscheidet; diese Kieselsäure wird dann vo
geschmolzenen Fluormetall aufgelöst. Es findet d
einem bedeutenderen Grade statt, wenn man den V
in einem offenen Platintiegel anstellt, und sich z
hitzung einer Spirituslampe bedient, weil durch d
brennung des Spiritus Wasser erzeugt wird. Ber
setzte deshalb bei seinen Untersuchungen (Poggen
Annalen, Bd. I. S. 189.), wenn das rückständige Fl
tall gewogen werden sollte, um aus der Menge de
die Zusammensetzung der Verbindung zu berechn
bedeckte Platintiegel in einander, und stellte sie z
Kohlen, so dafs die zu untersuchende Verbindung
innersten Tiegel lag. Es hatte sich dann die inne
des äufsersten Tiegels dick mit Kieselsäure über

Enthalten die Verbindungen des Fluorkies
Fluormetallen Krystallisationswasser, so bestimmt
Menge desselben durch Bleioxyd. Man mengt
wogene Quantität der Verbindung mit der sec
Menge an fein geriebenem und frisch geglühtem B
in einem kleinen Destillationsapparate von Glas
nau zusammen, und bedeckt das Gemenge noch m
Schicht von Bleioxyd. Darauf erhitzt man das G
einer Temperatur, die nicht einmal bis zum Gl
gehen braucht; das Gemenge schmilzt dabei zu
und reines Wasser geht fort. Hat man die kle
torte gewogen, so findet man die Menge des Kry
tionswassers durch den Gewichtsverlust.

Sind Verbindungen von Fluorkiesel mit Fluo
in einer Auflösung enthalten, so bestimmt man d
sammensetzung dadurch, dafs man die aufgelöste V
dung durch eine Auflösung von kohlensaurem Natr
setzt. Es ist gut, die Flüssigkeit mit dem übers
hinzugesetzten kohlensauren Natron zu kochen, w
alle diese Verbindungen zersetzt werden. Es bild
unter Entwickelung von Kohlensäure Fluornatrium

das entstandene Oxyd, das als Metall mit Fluor
nden war, wenn es in der Auflösung des kohlen-
n Natrons unauflöslich ist, verbunden mit Kiesel-
, gefällt wird. Selbst wenn das Oxyd für sich in
niak löslich ist, so wird beim Zusatze desselben
Kieselsäure allein, sondern das kieselsaure Oxyd
rgeschlagen. Ist hingegen das Fluor mit einem al-
hen Metall, z. B. mit Natrium, verbunden, so über-
man die Flüssigkeit nur ein wenig mit kohlensau-
Natron, und setzt darauf so lange eine Auflösung
Zinkoxyd in Ammoniak hinzu, als noch ein Nieder-
entsteht; zuletzt setzt man noch einen kleinen
schufs von dieser Auflösung hinzu. Darauf wird
anze so lange abgedunstet, bis alles Ammoniak ver-
vorden ist. Die Fällung von kieselsaurem Zink-
wäscht man mit Wasser aus, und zersetzt sie durch
ersäure. Wenn die Zersetzung erfolgt ist, dampft
das Ganze bis zur Trocknifs ab; der Rückstand
mit Salpetersäure befeuchtet und darauf mit Was-
ergossen. Die Kieselsäure bleibt hierbei ungelöst
; sie wird abfiltrirt, getrocknet, geglüht und ge-
. — Die vom kieselsauren Zinkoxyd abfiltrirte al-
e Flüssigkeit wird etwas verdunstet, wobei Fluor-
n anschiefst. Die übrigbleibende Flüssigkeit über-
man mit Essigsäure, und setzt darauf Alkohol hinzu;
sgeschiedene Fluornatrium wird mit Alkohol aus-
chen, getrocknet, geglüht und gewogen. Aus der
des erhaltenen Fluornatriums berechnet man den
t an Fluor. Die Menge des alkalischen Metalles
nun aus der Menge der erhaltenen Kieselsäure und
luornatriums berechnet werden, da sie sich wegen
inzugesetzten Natrons nicht bestimmen läfst. Man
indessen einen andern Theil der Auflösung abdam-
und das erhaltene Fluorkieselmetall durch Schwe-
re zersetzen; aus der Menge des erhaltenen schwe-
ren Oxyds läfst sich dann die Menge des Metalles

berechnen. — Enthält die Auflösung, statt Fluo
Fluorkalium, so bewirkt man die Zersetzung d
Auflösung von kohlensaurem Kali, und verfährt d
gens ganz auf dieselbe Weise.

Hat man in der Auflösung eine Verbind
Fluorkiesel mit einem Fluormetalle, dessen O
Erde oder ein Metalloxyd ist, so bestimmt man
Zersetzung mit kohlensaurem Natron zuerst d
des erhaltenen Fluornatriums auf die so ebe
bene Weise; darauf zersetzt man das kieselsa
durch eine Säure, und bestimmt die Menge d
säure und des Oxyds.

**Trennung der Fluormetalle von ki
ren Verbindungen.** — Hat man Verbindu
einem Fluormetalle mit einem oder mehreren
von Oxyden, dergleichen Verbindungen in der N
kommen, so werden diese bei der quantitativen
chung mit kohlensaurem Natron zerlegt. Ist d
tersuchende Verbindung von der Art, dafs sie s
Chlorwasserstoffsäure in der Kälte nicht zerse
so wird, nach **Berzelius** Vorschrift (**Schw**
Jahrb. der Chemie, Bd. XVI. S. 426.), eine
Menge derselben im geschlämmten und getrock
stande mit dem vierfachen Gewicht an kohlensa
tron in einem Platintiegel zusammen gemengt un
Zeit einer vollkommenen Rothglühhitze ausgese
Masse wird nach dem Erkalten aus dem Tiege
men und mit Wasser aufgeweicht; darauf filtrirt
Ungelöste ab, und wäscht es so lange mit Wa
bis das Aussüfsungswasser nicht mehr auf Lackn
alkalisch reagirt. Es ist oft unmöglich, das Ung
vollkommen auszuwaschen, dafs einige Tropfen
süfsungswassers, auf Platinblech abgedunstet, ga
Rückstand hinterlassen. Die abfiltrirte Flüssigk
che, aufser Fluornatrium und dem überschüssig
lensauren Natron, noch Spuren von Kieselsäure u

hl von Thonerde enthält, wenn diese zugegen ist, wird kohlensaurem Ammoniak versetzt; hierdurch entsteht geringer Niederschlag, dessen Menge sich gewöhnlich ch etwas vermehrt, wenn die Flüssigkeit bis zu einem ineren Volum abgedunstet wird. Der Niederschlag d auf einem möglichst kleinen Filtrum gesammelt und gewaschen. Man behandelt darauf sowohl diesen Nieschlag, als auch den vorhin vom Wasser nicht gelön Rückstand mit Chlorwasserstoffsäure, wodurch er Leichtigkeit und vollständig zersetzt wird. Wenn ie concentrirte Säure angewandt wird, scheidet sich gehnlich die Kieselsäure als Gallerte aus. Man dampft rauf das Ganze bis zur völligen Trocknifs ab; nach m Erkalten wird dann die trockene Masse auf die bennte Weise gleichförmig mit Chlorwasserstoffsäure bechtet und nach einiger Zeit Wasser hinzugesetzt. Die eselsäure bleibt hierbei ungelöst zurück; sie wird abtrirt und ihrem Gewichte nach bestimmt. Die von der eselsäure abfiltrirte Flüssigkeit enthält nun alle Basen, lche in der zur Untersuchung angewandten Verbinng enthalten waren, in Chlorwasserstoffsäure aufgelöst. e Bestimmung derselben geschieht nach früher beschrienen Methoden.

Die Menge des Fluornatriums in der alkalischen Flüskeit, in welcher aufser diesem noch kohlensaures Nan enthalten ist, könnte nach der Methode bestimmt erden, die im Vorhergehenden beschrieben worden ist, ch welcher man die Flüssigkeit mit Essigsäure sättigt, d das essigsaure Natron vom Fluornatrium durch Alhol trennt. Wenn indessen die Menge des Fluormeles in der zur Untersuchung angewandten Verbindung r gering ist, so bedient man sich lieber einer andern ethode: Man dampft die alkalische Flüssigkeit bis zu nem schicklichen kleinen Volum ein, und übersättigt e dann vorsichtig durch Chlorwasserstoffsäure. Dies arf indessen nur in einer Schale von Silber, oder bes-

ser in einer Schale von Platin geschehen; auch mufs man nur mit einem Stabe von Silber oder Platin umrühren. Man läfst dann die Flüssigkeit, mit Löschpapier lose bedeckt, 24 Stunden hindurch ruhig stehen, ohne sie zu erwärmen; es entweicht hierdurch die Kohlensäure vollständig aus der Flüssigkeit. Damit dies gewifs geschehe, kann man der Sicherheit wegen die Schale mit der sauer gemachten Flüssigkeit auf einen höchst mäfsig erwärmten Ofen stellen, doch darf die Temperatur desselben nicht + 30° übersteigen. Die Flüssigkeit wird darauf in der Schale mit reinem Ammoniak etwas übersättigt und in eine gläserne Flasche gegossen, die mit einem Korke luftdicht verschlossen werden kann. Man setzt darauf eine Auflösung von Chlorcalcium hinzu, und verschliefst die Flasche sogleich. Es setzt sich Fluorcalcium ab; damit dieses nicht durch kohlensaure Kalkerde verunreinigt werde, mufs nicht nur vorher aus der Flüssigkeit alle Kohlensäure entfernt worden sein, sondern man mufs auch, nach dem Zusatze von Chlorcalcium, den Zutritt der atmosphärischen Luft vermeiden. Wenn sich das Fluorcalcium vollständig abgesetzt hat, wird aus der Flasche die überstehende klare Flüssigkeit abgegossen und frisch gekochtes, luftfreies Wasser hinzugesetzt; hierauf wird die Flasche wiederum verschlossen. Man läfst das Fluorcalcium sich wieder setzen und filtrirt es ab; es wird darauf ausgesüfst, getrocknet, geglüht und gewogen. Aus der Menge des erhaltenen Fluorcalciums berechnet man die Menge des in der Verbindung enthaltenen Fluors.

Es ist immer nothwendig, das geglühte Fluorcalcium zu untersuchen, ob es rein ist. Man mufs es im Platintiegel mit etwas Wasser befeuchten, und dann Chlorwasserstoffsäure oder Essigsäure hinzusetzen, um zu sehen, ob nicht ein Brausen die Gegenwart von kohlensaurer Kalkerde anzeigt. Bemerkt man ein starkes Brausen, so mufs das mit Essigsäure behandelte Fluorcalcium mit Weingeist

sen werden; man süfst es dann noch mit Wein-
s, und trocknet, glüht und wägt es dann. Auf
Veise erfährt man erst die richtige Menge des
n der Verbindung. — Manchmal kann in dem
chlage des Fluornatriums etwas Kieselsäure ent-
ein. Ein Beweis von der Abwesenheit der Kie-
im Fluorcalcium ist, wenn das Fluorcalcium nach
ühen, mit reiner Fluorwasserstoffsäure angefeuch-
t die geringste Wärme entwickelt; der kleinste
von Kieselsäure erzeugt hierbei Wärme. Soll
ıer Flufsspath auf diese Weise auf einen Gehalt
selsäure untersucht werden, so mufs er vorher
t werden.

der Fällung des Fluorcalciums aus der ammo-
hen Flüssigkeit, vermittelst einer Auflösung von
cium, erhält man manchmal das gefällte Fluor-
als eine Gallerte, die sich nicht auswaschen läfst,
das Papier ganz verstopft. Diese Gallerte ist so
einend, dafs man im Anfange glaubt, nur einen
edeutenden Niederschlag erhalten zu haben; sie
auch beim Hindurchsehen mit einem in's Rothe
Scheine. Dies ist dann der Fall, wenn die Flüs-
or dem Zusatze von Chlorcalcium nur einen sehr
tenden Ueberschufs von Ammoniak enthielt. Ein
Zusatz von Ammoniak scheidet dies Fluorcal-
llkommen ab.

hält die zur Untersuchung angewandte Verbin-
hr viel Kalkerde, oder ist vielmehr in ihr das
n Calcium gebunden, so erhält man nicht die
lenge des Fluors, wenn man die Verbindung mit
urem Natron schmilzt. Es scheint, als wenn das
ure Natron nicht eine vollständige Zersetzung des
ciums bewirken könne.

die so eben beschriebene Weise können indes-
Verbindungen zerlegt werden, die nicht zu viel
ure enthalten. Aus Verbindungen von ein drittel

ser in einer Schale von Platin geschehen; auch mufs man nur mit einem Stabe von Silber oder Platin umrühren. Man läfst dann die Flüssigkeit, mit Löschpapier lose bedeckt, 24 Stunden hindurch ruhig stehen, ohne sie zu erwärmen; es entweicht hierdurch die Kohlensäure vollständig aus der Flüssigkeit. Damit dies gewifs geschehe, kann man der Sicherheit wegen die Schale mit der sauer gemachten Flüssigkeit auf einen höchst mäfsig erwärmten Ofen stellen, doch darf die Temperatur desselben nicht + 30° übersteigen. Die Flüssigkeit wird darauf in der Schale mit reinem Ammoniak etwas übersättigt und in eine gläserne Flasche gegossen, die mit einem Korke luftdicht verschlossen werden kann. Man setzt darauf eine Auflösung von Chlorcalcium hinzu, und verschliefst die Flasche sogleich. Es setzt sich Fluorcalcium ab; damit dieses nicht durch kohlensaure Kalkerde verunreinigt werde, mufs nicht nur vorher aus der Flüssigkeit alle Kohlensäure entfernt worden sein, sondern man mufs auch, nach dem Zusatze von Chlorcalcium, den Zutritt der atmosphärischen Luft vermeiden. Wenn sich das Fluorcalcium vollständig abgesetzt hat, wird aus der Flasche die überstehende klare Flüssigkeit abgegossen und frisch gekochtes, luftfreies Wasser hinzugesetzt; hierauf wird die Flasche wiederum verschlossen. Man läfst das Fluorcalcium sich wieder setzen und filtrirt es ab; es wird darauf ausgesüfst, getrocknet, geglüht und gewogen. Aus der Menge des erhaltenen Fluorcalciums berechnet man die Menge des in der Verbindung enthaltenen Fluors.

Es ist immer nothwendig, das geglühte Fluorcalcium zu untersuchen, ob es rein ist. Man mufs es im Platintiegel mit etwas Wasser befeuchten, und dann Chlorwasserstoffsäure oder Essigsäure hinzusetzen, um zu sehen, ob nicht ein Brausen die Gegenwart von kohlensaurer Kalkerde anzeigt. Bemerkt man ein starkes Brausen, so mufs das mit Essigsäure behandelte Fluorcalcium mit Weingeist

übergossen werden; man süfst es dann noch mit Weingeist aus, und trocknet, glüht und wägt es dann. Auf diese Weise erfährt man erst die richtige Menge des Fluors in der Verbindung. — Manchmal kann in dem Niederschlage des Fluornatriums etwas Kieselsäure enthalten sein. Ein Beweis von der Abwesenheit der Kieselsäure im Fluorcalcium ist, wenn das Fluorcalcium nach dem Glühen, mit reiner Fluorwasserstoffsäure angefeuchtet, nicht die geringste Wärme entwickelt; der kleinste Gehalt von Kieselsäure erzeugt hierbei Wärme. Soll natürlicher Flufsspath auf diese Weise auf einen Gehalt von Kieselsäure untersucht werden, so mufs er vorher gepulvert werden.

Bei der Fällung des Fluorcalciums aus der ammoniakalischen Flüssigkeit, vermittelst einer Auflösung von Chlorcalcium, erhält man manchmal das gefällte Fluorcalcium als eine Gallerte, die sich nicht auswaschen läfst, weil sie das Papier ganz verstopft. Diese Gallerte ist so durchscheinend, dafs man im Anfange glaubt, nur einen sehr unbedeutenden Niederschlag erhalten zu haben; sie opalisirt auch beim Hindurchsehen mit einem in's Rothe fallenden Scheine. Dies ist dann der Fall, wenn die Flüssigkeit vor dem Zusatze von Chlorcalcium nur einen sehr unbedeutenden Ueberschufs von Ammoniak enthielt. Ein gröfserer Zusatz von Ammoniak scheidet dies Fluorcalcium vollkommen ab.

Enthält die zur Untersuchung angewandte Verbindung sehr viel Kalkerde, oder ist vielmehr in ihr das Fluor an Calcium gebunden, so erhält man nicht die ganze Menge des Fluors, wenn man die Verbindung mit kohlensaurem Natron schmilzt. Es scheint, als wenn das kohlensaure Natron nicht eine vollständige Zersetzung des Fluorcalciums bewirken könne.

Auf die so eben beschriebene Weise können indessen nur Verbindungen zerlegt werden, die nicht zu viel Kieselsäure enthalten. Aus Verbindungen von ein drittel

kieselsauren, oder selbst aus zwei drittel kieselsauren Basen und Fluormetallen, wird die Kieselsäure noch vollständig durch kohlensaures Natron ausgeschieden, weil diese kieselsauren Oxyde von einer Auflösung desselben nicht gelöst werden. Ist aber die kieselsaure Verbindung neutral, das heifst, enthält die Kieselsäure drei Mal so viel Sauerstoff, als die mit ihr verbundene Base, so wird durch das kohlensaure Alkali ein Theil Kieselsäure aufgelöst, und wenn die geglühte Masse mit Wasser behandelt wird, so löst dieses, aufser dem Fluornatrium und kohlensauren Natron, noch kieselsaures Natron auf, während die Basen, mit dem gröfseren Theile der Kieselsäure verbunden, ungelöst zurückbleiben. Um die Kieselsäure aus dem aufgelösten kieselsauren Natron zu fällen, kann man zu der Auflösung eine Auflösung von kohlensaurem Zinkoxyd in Ammoniak setzen; hierdurch wird die Kieselsäure als kieselsaures Zinkoxyd gefällt. Die Bestimmung der Basen ist in diesem Falle schwieriger, weil das hinzugesetzte Zinkoxyd noch von ihnen getrennt werden mufs. Man kann indessen die kieselsauren Basen, die bei Behandlung der geglühten Masse mit Wasser ungelöst zurückbleiben, allein zerlegen, und aus dem kieselsauren Zinkoxyde durch Zersetzung mit Salpetersäure die Kieselsäure für sich bestimmen, wodurch die Analyse einfacher wird.

Von den in der Natur vorkommenden Verbindungen, welche kieselsaure Oxyde und Fluormetalle zugleich enthalten, und durch Chlorwasserstoffsäure nicht zerlegt werden können, enthält der Topas die gröfste Menge Fluormetall. Kleinere Mengen davon sind im Chondrodit, in den Glimmerarten, in den Amphibolarten und in einigen Arten von Scapolith enthalten.

Läfst sich eine Verbindung von kieselsauren Oxyden mit Fluormetallen durch Chlorwasserstoffsäure sehr leicht zersetzen, so mufs die Zersetzung der Verbindung

durch diese Säure in der Kälte bewirkt werden; man mufs jede äufsere Wärme sorgfältig dabei vermeiden, weil sich sonst Fluorkiesel verflüchtigen kann. Dampft man gar nach der Zersetzung durch Chlorwasserstoffsäure die Flüssigkeit bis zur Trocknifs ab, so erhält man gewöhnlich bei der Analyse gar keine Anzeigen von Fluor, da die ganze Menge desselben sich als Fluorkieselgas verflüchtigt. Aus diesem Grunde hat man sehr häufig bei Analysen von Mineralien, wie z. B. beim Apophyllit, die Gegenwart einer kleinen Menge einer Fluorverbindung ganz übersehen.

Wenn die Menge der Fluormetalle in der zu untersuchenden Verbindung nicht sehr bedeutend ist, was bei den Verbindungen dieser Art, welche in der Natur vorkommen, immer der Fall zu sein pflegt, so zersetzt man die Verbindung in der Kälte in einem Platingefäfse durch Chlorwasserstoffsäure, und scheidet dann zuerst die Kieselsäure ab. Befinden sich in der Verbindung weder Thonerde noch Eisenoxyd, oder überhaupt keine solche Bestandtheile, die durch Ammoniak gefällt werden, sondern ist nur Kalkerde zugegen, so wird durch hinzugesetztes Ammoniak eine Verbindung von Fluorcalcium mit kieselsaurer Kalkerde gefällt. Diese Verbindung wird ausgewaschen, getrocknet, geglüht und gewogen; sie enthält ein Atom zwei drittel kieselsaurer Kalkerde mit drei Atomen Fluorcalcium. Berzelius erhielt sie auf die angeführte Art bei der Untersuchung des Apophyllits; sie ist früher von andern Chemikern für Thonerde gehalten worden.

Sind hingegen in der Verbindung andere Bestandtheile, welche durch Ammoniak gefällt werden, so mufs die von der Kieselsäure getrennte Flüssigkeit mit einer Auflösung von kohlensaurem Natron übersättigt und damit digerirt oder gekocht werden. Es bleibt dann Fluornatrium und kohlensaures Natron aufgelöst, während die

übrigen Bestandtheile der Verbindung gewöhnlich g
werden. Man bestimmt die Menge des Fluors au
Weise, wie es oben angegeben worden ist.

Trennung der Fluorverbindungen von p
phorsauren Salzen. — Die in der Natur vorkom
den Fluorverbindungen kommen sehr oft mit phos
sauren Salzen zusammen vor. Die Phosphorsäure ist
so häufige Begleiterin der Fluorverbindungen, dafs
nie versäumen mufs, wenn man in einer natürlichen
bindung die Gegenwart des Fluors entdeckt hat, die
bindung auch auf Phosphorsäure zu prüfen, und so
gekehrt. In einigen Fluorverbindungen, welche in
Natur vorkommen und für sehr rein gehalten w
sind, hat Berzelius kleine Quantitäten von Phos
säure gefunden, z. B. im reinsten Flufsspath (Pog
dorff's Annalen, Bd. I. S. 37.). Eben so findet
in phosphorsauren Verbindungen sehr kleine M
von Fluormetallen, wie z. B. im Wawellit und in
Knochen.

Die Methoden, um Phosphorsäure von den Flu
tallen zu trennen, müssen sich nach der Natur der
gen Bestandtheile in der Verbindung richten. Läfs
eine Verbindung durch Säuren zerlegen, und enthä
sehr wenig Fluor und Phosphorsäure, und eine übe
gende Menge von kieselsauren Oxyden, so glüht ma
mit kohlensaurem Natron; die geglühte Masse wird
auf dieselbe Weise mit Wasser, wie es oben angeg
worden ist, behandelt. Die vom unlöslichen Rückst
abfiltrirte alkalische Flüssigkeit enthält Fluornatrium, p
phorsaures Natron und kohlensaures Natron. Der G
der Untersuchung dieser Flüssigkeit ist dem ähnlich,
kurz vorher, S. 532., angegeben worden ist. Man
zu der ammoniakalischen Flüssigkeit in einer Flasche,
luftdicht verschlossen werden kann, eine Auflösung
Chlorcalcium, wodurch man einen Niederschlag er
der aus einer Mengung von phosphorsaurer Kalkerde

von Fluorcalcium besteht; es wird dieser Niederschlag ausgesüfst, dann getrocknet, in einem Platintiegel geglüht und darauf gewogen.

Die Methode, die Quantitäten beider Verbindungen in diesem Niederschlage zu bestimmen, ist folgende: Man übergiefst die Mengung in dem Platintiegel, in welchem sie geglüht und gewogen worden ist, mit concentrirter Schwefelsäure, doch vermeidet man einen zu grofsem Ueberschufs derselben. Zeigt sich dadurch in der Kälte kein Brausen, so ist die Mengung frei von Kieselsäure und kohlensaurer Kalkerde. Dann erwärmt man den Tiegel so lange, bis alles Fluor als Fluorwasserstoffgas ausgetrieben worden ist; man kann dies daran sehen, dafs eine kleine Glasscheibe, die man von Zeit zu Zeit über den Tiegel hält, nicht mehr angegriffen wird. Man behandelt darauf die zurückgebliebene saure Masse mit vielem Wasser, wodurch die überschüssig hinzugesetzte Schwefelsäure und die aus dem Fluorcalcium gebildete schwefelsaure Kalkerde, so wie die Phosphorsäure, aufgelöst werden. Die Auflösung wird in einer Flasche, welche verkorkt werden kann, mit Ammoniak etwas übersättigt. Es fällt dadurch phosphorsaure Kalkerde. Man läfst den Niederschlag derselben sich absetzen, während die Flasche verkorkt ist, um den Zutritt der Luft sorgfältig abzuhalten. Er wird darauf filtrirt und sein Gewicht bestimmt; man findet dann in ihm die Menge der Phosphorsäure auf die Weise, wie es oben, S. 410., angegeben worden ist.

In der von der phosphorsauren Kalkerde abfiltrirten Flüssigkeit fällt man die aufgelöste Kalkerde, die vorher als Fluorcalcium mit der phosphorsauren Kalkerde verbunden war, durch eine Auflösung von oxalsaurem Ammoniak als oxalsaure Kalkerde. Man verwandelt dieselbe auf die Weise, wie es oben, S. 20., angegeben wurde, in kohlensaure Kalkerde, und berechnet daraus die derselben entsprechende Menge von Fluorcalcium.

Nach einer anderen Methode, in dem Niederschlage des Fluorcalciums und der phosphorsauren Kalkerde diese zu bestimmen, behandelt man denselben mit concentrirter Schwefelsäure, um die Fluorwasserstoffsäure zu vertreiben, auf dieselbe Weise, wie es so eben gezeigt worden ist. Die im Platintiegel zurückgebliebene saure Masse wird darauf mit Alkohol übergossen, welcher die gebildete schwefelsaure Kalkerde ungelöst zurückläſst, die Phosphorsäure hingegen und die überschüssige Schwefelsäure auflöst. Die schwefelsaure Kalkerde wird mit Weingeist ausgesüſst und ihrem Gewichte nach bestimmt. Zu der weingeistigen Auflösung setzt man Ammoniak und Wasser, vertreibt durch eine sehr gelinde Wärme den Alkohol, setzt dann mehr Wasser und eine Auflösung von Chlorcalcium hinzu, wodurch phosphorsaure Kalkerde gefällt wird, während schwefelsaure Kalkerde aufgelöst bleibt, wenn eine gehörige Menge von Wasser hinzugesetzt worden ist. Wenn noch ein Ueberschuſs von Ammoniak vorhanden war, muſs das Fällen vermittelst der Auflösung von Chlorcalcium in einer Flasche geschehen, welche verkorkt werden kann, damit sich die phosphorsaure Kalkerde beim Ausschluſs der Luft gut absetzen kann. Man bestimmt die Menge der phosphorsauren Kalkerde, und findet, wie viel Phosphorsäure sie enthält, auf die Weise, wie es S. 410. angegeben ist. Wenn man nun in dem aus Fluorcalcium und phosphorsaurer Kalkerde bestehenden Niederschlage die Menge der Phosphorsäure und die der Kalkerde, welche man aus dem Gewichte der schwefelsauren Kalkerde berechnet, kennt, so kann man leicht die relativen Mengen der Bestandtheile des Niederschlags berechnen.

Läſst sich eine kieselsaure Verbindung, welche kleine Mengen von Fluorverbindungen und phosphorsauren Salzen enthält, durch Chlorwasserstoffsäure zerlegen, so muſs die Zerlegung derselben in der Kälte in einem Platinge-

fäfse geschehen; die ausgeschiedene Kieselsäure wird dann abfiltrirt. Enthält die von der Kieselsäure abfiltrirte Flüssigkeit weder Thonerde noch Eisenoxyd, und auch keine solche Bestandtheile, die wie diese durch Ammoniak gefällt werden, sondern nur Kalkerde, so wird durch Ammoniak, aufser Fluorcalcium und kieselsaurer Kalkerde, noch phosphorsaure Kalkerde gefällt. Man behandelt den gewogenen Niederschlag im Platintiegel mit Schwefelsäure in der Wärme, wodurch Fluorkieselgas entwickelt wird. Uebergiefst man darauf die Masse mit Wasser, so löst sich, aufser der überschüssigen Schwefelsäure, die gebildete schwefelsaure Kalkerde und die Phosphorsäure auf. In der Auflösung fällt man durch Ammoniak phosphorsaure Kalkerde. In der von diesem Niederschlage getrennten Flüssigkeit fällt man durch oxalsaures Ammoniak die aufgelöste Kalkerde. Es ist diese als Fluorcalcium und als kieselsaure Kalkerde in dem durch Ammoniak erhaltenen Niederschlage enthalten gewesen, und zwar in dem oben, S. 537., angegebenen Verhältnisse.

Auf diese Weise werden indessen nur die Verbindungen untersucht, die sehr wenig Phosphorsäure und Fluor, und beides gleichsam als unwesentliche Bestandtheile enthalten. Ist die Menge der Phosphorsäure gröfser, so können die meisten Basen aus ihren Auflösungen nicht so abgeschieden werden, dafs sie keine Phosphorsäure mehr enthalten. In diesem Falle wird die Verbindung mit kohlensaurem Natron geglüht.

Es mufs dieser Gang der Untersuchung auch eingeschlagen werden, wenn die Verbindung keine Kieselsäure enthält. Ist indessen dann unter den Bestandtheilen Thonerde, wie im Wawellit, so mufs die Verbindung mit kohlensaurem Natron und Kieselsäure auf die Weise, wie es S. 532. gezeigt worden ist, zusammen geglüht werden. Bei der Behandlung der geglühten Masse mit Wasser wird, aufser kohlensaurem Natron, Fluornatrium und phosphor-

silber gefällt, aus dessen Gewicht man die Menge des Chlors berechnet. Die Vorsichtsmaafsregeln, welche man bei der quantitativen Bestimmung, und vorzüglich beim Schmelzen des Chlorsilbers, zu beobachten hat, sind schon oben, S. 166., angegeben worden.

Es ist gut, und in sehr vielen Fällen durchaus nothwendig, die Auflösung der Chlorverbindung im Wasser durch eine Säure etwas sauer zu machen, bevor man durch eine Silberoxydauflösung das Chlor fällt; man wählt dazu gewöhnlich verdünnte Salpetersäure. Die Anwendung derselben hat auch durchaus keine nachtheilige Folgen, wenn die Auflösung der Chlorverbindung ziemlich verdünnt, und die Salpetersäure nicht sehr concentrirt ist.

Wenn man in einer auflöslichen Chlorverbindung durch Silberoxydauflösung das Chlor als Chlorsilber abgeschieden hat, bestimmt man in der davon abfiltrirten Flüssigkeit die Menge der Metalle, welche mit dem Chlor verbunden waren und nun in salpetersaure Oxyde verwandelt worden sind. Es geschieht dies nach Methoden, die früher schon umständlich angegeben worden sind. Ehe man indessen die Metalloxyde abscheidet, ist es in den meisten Fällen nöthig, das überschüssig hinzugesetzte Silberoxyd aus der Auflösung zu entfernen. Man setzt daher zu der vom Chlorsilber abfiltrirten Flüssigkeit Chlorwasserstoffsäure, und filtrirt das gefällte Chlorsilber ab. In der hiervon abfiltrirten Flüssigkeit bestimmt man darauf die Menge der Metalloxyde.

Bestimmung des Chlors in flüchtigen Chlorverbindungen. — Sollen sehr flüchtige Chlorverbindungen, wie z. B. Verbindungen des Chlors mit Phosphor, Schwefel, Selen, Tellur, Arsenik, Chrom, Titan, Antimon, Zinn u. s. w., analysirt werden, so löst man sie ebenfalls in Wasser auf; die meisten derselben, wenn sie auch durch Wasser zersetzt werden, lösen sich doch darin zu einer klaren Flüssigkeit auf. Nur einige dieser Verbindungen, wie z. B. die des Chlors mit Schwefel, und eine

eine Verbindung des Chlors mit Selen, setzen bei der Behandlung mit Wasser Schwefel und Selen ab, so wie auch Phosphorchlorür gewöhnlich bei der Behandlung mit Wasser etwas aufgelösten Phosphor absetzt, und Tellurchlorür, aufser tellurichter Säure, auch noch metallisches Tellur ungelöst zurückläfst.

Wenn die flüchtigen Verbindungen bei der Behandlung mit Wasser zersetzt werden, sich aber vollständig auflösen, so verfährt man mit ihnen ganz auf die Weise, wie mit der Auflösung solcher Chlormetalle, die durch Wasser nicht zersetzt werden. Man versetzt gewöhnlich die Flüssigkeit mit etwas Salpetersäure, setzt dann zur Bestimmung des Chlors eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd hinzu, und bestimmt die Substanz, welche mit dem Chlor in der zur Untersuchung angewandten Verbindung enthalten ist, nachdem man vorher das überschüssig zugesetzte Silberoxyd durch Chlorwasserstoffsäure abgeschieden hat.

Es sind indessen sowohl bei der Abwägung dieser sehr flüchtigen Chlormetalle, als auch bei der Mischung derselben mit Wasser, grofse Schwierigkeiten zu beseitigen, wenn hierbei kein Verlust statt finden soll. Da die flüchtigen Chlorverbindungen beim Zutritt der Luft stark dampfen, so mufs das Abwägen derselben beim Ausschlufs der atmosphärischen Luft geschehen. Bei der Vermischung mit Wasser mufs man besonders vorsichtig sein, da hierbei fast alle diese Verbindungen sehr viel Wärme entwickeln, wodurch leicht ein Theil der gebildeten Chlorwasserstoffsäure verflüchtigt werden kann. Am besten ist es daher, beim Abwägen und bei der Behandlung der flüchtigen und zugleich flüssigen Chlorverbindungen mit Wasser auf folgende Weise zu verfahren: Man bläst aus ziemlich dünnem Glase eine kleine Glaskugel mit einem langen Halse, der sich in eine lange, sehr feine Spitze endigt. Wenn diese Glaskugel gewogen ist, füllt man sie auf die Weise mit der flüchtigen Chlorverbin-

dung an, dafs man sie so stark, als es das dünne Glas nur aushalten kann, erhitzt, und den Hals derselben in die flüchtige Chlorverbindung taucht, welche dann in die nach und nach kälter werdende Glaskugel steigt. Hierauf nimmt man die Glaskugel heraus, trocknet die Spitze derselben sorgfältig, und bestimmt das Gewicht der gefüllten Glaskugel, wodurch man die Menge der Verbindung erfährt, die zur Untersuchung angewandt wird. Die Spitze der Glaskugel mufs so fein sein, dafs während des Abwägens Nichts dadurch verdampfen kann. Man legt darauf die Glaskugel in eine Flasche mit Wasser, welche mit einem Glasstöpsel luftdicht verschlossen werden kann, und schüttelt diese, bis die dünne Glaskugel zerbricht; es kann sich dann die Chlorverbindung mit dem Wasser mischen, ohne dafs etwas von derselben oder von der entstandenen Chlorwasserstoffsäure verloren gehen kann, wenn man Sorge trägt, dafs der Glasstöpsel nicht bei der Einwirkung der Chlorverbindung auf das Wasser abgeschleudert wird. Nach vollständigem Erkalten giefst man die Flüssigkeit sorgfältig aus der Flasche, so dafs die Glasstücke zurückbleiben, und spült diese und die Flasche vollständig mit Wasser aus.

Ist die sehr flüchtige Chlorverbindung nicht flüssig, sondern fest, wie Phosphorchlorid, so ist das Abwägen schwerer. Man bringt dann so gut, als es sich thun läfst, die Verbindung in eine kleine Flasche, die mit einem gläsernen Stöpsel verschlossen werden kann, und die tarirt worden ist, wägt sie mit dem Stöpsel, und bringt sie dann ohne denselben in die gröfsere, Wasser enthaltende Flasche, die darauf sogleich verschlossen wird.

Auf dieselbe Weise können auch diejenigen flüssigen Chlorverbindungen zur Analyse abgewogen werden, welche sich durch eine geringe Hitze leicht zersetzen, und sich deshalb auf die oben angeführte Methode nicht in eine kleine Glaskugel bringen lassen.

Die meisten dieser flüchtigen Chlorverbindungen werden durch das Wasser auf die Weise zersetzt, dafs der

Wasserstoff derselben mit dem Chlor Chlorwasserstoff-
säure bildet, und der Sauerstoff derselben den mit Chlor
verbundenen Körper oxydirt, und damit in den meisten
Fällen eine Säure bildet, die sich im Wasser oder in der
entstandenen Chlorwasserstoffsäure auflöst. Kennt man
den Sauerstoffgehalt der entstandenen oxydirten Substanz,
so ergiebt sich dann die Zusammensetzung der Chlor-
verbindung sehr leicht. Kennt man den Sauerstoffge-
halt derselben nicht, so braucht man nur die Menge
der entstandenen Chlorwasserstoffsäure zu bestimmen, in-
dem man sie durch eine Silberoxydauflösung als Chlor-
silber fällt. Es ergiebt sich dann nicht nur die Menge
des mit dem Chlor verbundenen Körpers durch den Ver-
lust, und dadurch die Zusammensetzung der Chlorverbin-
dung, sondern man kann dadurch den dem Chlorgehalt
entsprechenden Sauerstoffgehalt des durch Zersetzung des
Wassers entstandenen Oxyds leicht berechnen, wenn die-
ser nicht bekannt ist.

Mit diesen Schlüssen mufs man indessen sehr vor-
sichtig sein, und sie nicht auf flüchtige Chlorverbindun-
gen ausdehnen, bei deren Bereitung ein sauerstoffhaltiger
Körper angewandt worden ist. Denn diese können Ver-
bindungen sein, die neben einem reinen Chlorid eine
Sauerstoffsäure oder ein Oxyd desselben Metalles ent-
halten, welches mit Chlor im Chlorid enthalten ist. Man
kann die Gegenwart der Sauerstoffsäure oder des Oxyds
häufig auf keine andere Weise leicht beweisen, als dafs
man eine gewogene Menge der Verbindung in Wasser
auflöst, und die Menge der entstandenen Chlorwasser-
stoffsäure, so wie die Menge der in der Auflösung ent-
haltenen Sauerstoffsäure oder des Oxyds bestimmt. Be-
rechnet man aus ersterer den Gehalt an Chlor, aus letz-
terer den Gehalt des Metalles, und erhält man einen an-
sehnlichen Verlust, so kann dieser nur aus Sauerstoff be-
stehen, der mit einem Theile des Metalles eine Säure
oder ein Oxyd gebildet hat.

Der Gang der Untersuchung der im Wasser auflöslichen Chlorverbindungen paſst, wie er oben angegeben worden ist, überhaupt für den gröſsten Theil derselben; bei einigen muſs der Gang der Untersuchung ein anderer sein. Es sollen die Verbindungen des Chlors nach und nach aufgeführt werden, deren Untersuchung einen andern Gang erfordert.

Bei der Analyse mehrerer im Wasser auflöslicher Chlorverbindungen ist es durchaus nöthig, daſs man das entstandene Oxyd, oder die entstandene Sauerstoffsäure entfernt oder quantitativ bestimmt, bevor man aus der Auflösung durch Silberoxydauflösung das Chlor als Chlorsilber fällt. Wenn diese Verbindungen durch das Wasser in Oxyde oder Sauerstoffsäuren verwandelt werden, so findet oft der Fall statt, daſs beim Hinzusetzen eines Ueberschusses von Silberoxydauflösung, neben dem Chlorsilber, eine Verbindung des Silberoxyds mit dem entstandenen Oxyde oder der entstandenen Säure gefällt wird. Diese Verbindung ist manchmal in hinzugesetzter freier Salpetersäure sehr schwer auflöslich; manchmal hingegen löst sie sich sehr leicht darin auf.

Trennung des Chlors vom Phosphor und Arsenik. — Werden beide Chlorverbindungen des Phosphors, so wie die Chlorverbindung des Arseniks, durch Wasser zersetzt, so braucht man nur zu der Auflösung vor dem Zusatze der Silberoxydauflösung, eine hinreichende Menge von Salpetersäure hinzuzusetzen, damit das gefällte Chlorsilber frei von phosphorsaurem und arsenichtsaurem Silberoxyd bleibt. Auch selbst in der Auflösung des flüssigen Chlorphosphors, welcher der phosphorichten Säure analog zusammengesetzt ist, verhindert der Zusatz einer hinreichenden Menge von Salpetersäure, wenn nachher eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd hinzugethan wird, die Reduction des Silbers durch die phosphorichte Säure. Da die Bestimmung der Säuren des Phosphors und des Arseniks mit Schwierigkeiten

erknüpft ist, besonders da, wegen Fällung des überschüs-
ig zugesetzten Silberoxyds vermittelst Chlorwasserstoff-
äure, diese Säure die Bestimmung der Phosphorsäure, so
vie auch die der arsenichten Säure erschwert (S. 301. und
95.), so bestimmt man in den flüchtigen Chlorverbindun-
en dieser Stoffe gewöhnlich nur die Menge des Chlors.

Trennung des Chlors vom Schwefel. — Aus
en Verbindungen des Chlors mit dem Schwefel scheidet
ich ein Theil desselben bei der Behandlung mit Wasser
ilchicht ab, der andere Theil verwandelt sich in unter-
chweflichte Säure, welche wiederum sich in schweflichte
äure und sich absetzenden Schwefel zersetzt. Es dauert
ehr lange, ehe die Zersetzung der unterschweflichten
äure ganz vollendet ist. Will man in der vom Schwe-
el abfiltrirten Flüssigkeit die darin enthaltene Chlorwas-
erstoffsäure vermittelst einer Auflösung von salpetersau-
em Silberoxyd als Chlorsilber fällen, so erhält man ge-
öhnlich einen braunen Niederschlag, weil, ungeachtet
iner langen Einwirkung des Wassers auf den Chlor-
chwefel, in der Flüssigkeit noch etwas unzersetzte unter-
chweflichte Säure enthalten ist, wodurch mit dem Chlor-
lber auch Schwefelsilber gefällt wird. Man mufs dann
ie erhaltene Mengung von Chlorsilber mit Schwefelsil-
er längere Zeit mit reiner Salpetersäure von mäfsiger
tärke digeriren lassen, wodurch das Schwefelsilber oxy-
irt, das Chlorsilber hingegen nicht angegriffen wird. Dies
t besser, als die Mengung im noch feuchten Zustande
it Ammoniak zu übergiefsen, welches das Schwefelsil-
er nicht angreift, das Chlorsilber hingegen auflöst; aus
er Auflösung in Ammoniak kann das Chlorsilber durch
ebersättigung vermittelst einer Säure wiederum gefällt
erden. — Der Gehalt an Schwefel kann bei einer sol-
hen Analyse nur durch den Verlust gefunden werden.

Weit genauer als der Gehalt des Chlors kann in den
erbindungen des Schwefels mit dem Chlor der Schwe-
lgehalt gefunden werden. Die beste Methode, densel-

ben zu bestimmen, ist, den Chlorschwefel, nachdem er auf die oben angeführte Methode abgewogen worden ist, in eine Flasche zu bringen, welche rauchende Salpetersäure enthält, und welche mit einem Glasstöpsel sehr gut verschlossen werden kann. Nachdem durch's Schütteln die Glaskugel zerbrochen ist, löst sich der Chlorschwefel in der Säure in kurzer Zeit sehr leicht und gewöhnlich ohne Schwefelrückstand auf, wenn derselbe nicht überschüssigen Schwefel enthält. Nach gehöriger Verdünnung mit Wasser und einer Digestion von einiger Zeit wird der Schwefel abfiltrirt, welcher sich ungelöst abgeschieden hat. Aus der abfiltrirten Flüssigkeit wird die entstandene Schwefelsäure durch eine Auflösung von Chlorbaryum gefällt, und die Schwefelmenge aus der erhaltenen schwefelsauren Baryterde berechnet. Den Chlorgehalt des Chlorschwefels findet man bei dieser Methode durch den Verlust; denn bei der Einwirkung der rauchenden Salpetersäure auf den Chlorschwefel verwandelt sich nicht die ganze Menge desselben in Chlorwasserstoffsäure, und ein Theil des Chlors wird dann durch salpetersaure Silberoxydauflösung nicht als Chlorsilber gefällt.

Trennung des Chlors vom Selen. — Durch die Auflösungen der Verbindungen des Chlors mit dem Selen in Wasser bildet sich Chlorwasserstoffsäure und selenichte Säure. Bei dem Selenchlorür scheidet sich ein Theil des Selens ab, während ein anderer in selenichte Säure verwandelt wird. Man läfst das abgeschiedene Selen längere Zeit mit dem Wasser digeriren, weil es lange etwas Chlor behält, filtrirt es darauf auf einem kleinen gewogenen Filtrum und bestimmt die Menge desselben. — Aus der Auflösung der Chlorwasserstoffsäure und der selenichten Säure fällt man zuerst erstere vermittelst salpetersaurer Silberoxydauflösung als Chlorsilber, nachdem man vorher Salpetersäure zu der Auflösung gesetzt hat; man giefst darauf unmittelbar die Flüssigkeit vom Nie-

schlage ab. Man mufs vermeiden einen zu grofsen
berschufs von Silberoxydauflösung anzuwenden, weil,
onders in nicht zu verdünnten Auflösungen, sich se-
ichtsaures Silberoxyd bildet, das im Wasser unlös-
und selbst in freier Salpetersäure sehr schwerlöslich
Es ist deshalb nothwendig, den Niederschlag des
lorsilbers mit heifser Salpetersäure und darauf mit hei-
n Wasser zu digeriren, die Flüssigkeit abzugiefsen,
l dies so lange zu wiederholen, bis dafs das Abfiltrirte
ht mehr durch hinzugesetzte Chlorwasserstoffsäure ge-
bt wird. Es dauert sehr lange, ehe auf diese Weise
Chlorsilber von jeder Spur von selenichtsaurem Sil-
oxyd gereinigt wird. Durch die oft wiederholten Di-
tionen mit heifser Salpetersäure ist es nicht zu ver-
iden, dafs eine Spur von Chlorsilber aufgelöst wird.

Aus der ersten vom Chlorsilber abgegossenen Flüs-
keit setzt sich häufig durch's Erkalten und längeres
hen krystallisirtes selenichtsaures Silberoxyd ab, das
rch Vermischung des spätern salpetersauren Aussüfsungs-
ssers, besonders beim Erwärmen, aufgelöst wird, worauf
Auflösung filtrirt werden kann. Man fällt darauf das
erschüssig zugesetzte Silberoxyd durch Chlorwasser-
ffsäure, und dann die selenichte Säure nach der S. 333.
geführten Methode.

Da durch die Schwerlöslichkeit des selenichtsauren
beroxyds die Flüssigkeiten, welche selenichte Säure
halten, sehr verdünnt sind, so ist es beschwerlich aus
en das Selen zu reduciren, wenn man sie nicht durch
dampfen concentrirt. Hat man daher hinreichend von
zu untersuchenden Chlorverbindung, so ist es vor-
ilhaft, eine neue Menge blofs zur Bestimmung des Se-
s anzuwenden.

Da die Bestimmung des Chlorgehalts durch salpeter-
re Silberoxydauflösung wegen der Bildung des sele-
htsauren Silberoxyds einige Schwierigkeiten hat, so
n die Untersuchung auch auf die Weise eingerichtet

ben zu bestimmen, ist, den Chlorschwefel, nachdem er auf die oben angeführte Methode abgewogen worden ist, in eine Flasche zu bringen, welche rauchende Salpetersäure enthält, und welche mit einem Glasstöpsel sehr gut verschlossen werden kann. Nachdem durch's Schütteln die Glaskugel zerbrochen ist, löst sich der Chlorschwefel in der Säure in kurzer Zeit sehr leicht und gewöhnlich ohne Schwefelrückstand auf, wenn derselbe nicht überschüssigen Schwefel enthält. Nach gehöriger Verdünnung mit Wasser und einer Digestion von einiger Zeit wird der Schwefel abfiltrirt, welcher sich ungelöst abgeschieden hat. Aus der abfiltrirten Flüssigkeit wird die entstandene Schwefelsäure durch eine Auflösung von Chlorbaryum gefällt, und die Schwefelmenge aus der erhaltenen schwefelsauren Baryterde berechnet. Den Chlorgehalt des Chlorschwefels findet man bei dieser Methode durch den Verlust; denn bei der Einwirkung der rauchenden Salpetersäure auf den Chlorschwefel verwandelt sich nicht die ganze Menge desselben in Chlorwasserstoffsäure, und ein Theil des Chlors wird dann durch salpetersaure Silberoxydauflösung nicht als Chlorsilber gefällt.

Trennung des Chlors vom Selen. — Durch die Auflösungen der Verbindungen des Chlors mit dem Selen in Wasser bildet sich Chlorwasserstoffsäure und selenichte Säure. Bei dem Selenchlorür scheidet sich ein Theil des Selens ab, während ein anderer in selenichte Säure verwandelt wird. Man läſst das abgeschiedene Selen längere Zeit mit dem Wasser digeriren, weil es lange etwas Chlor behält, filtrirt es darauf auf einem kleinen gewogenen Filtrum und bestimmt die Menge desselben. — Aus der Auflösung der Chlorwasserstoffsäure und der selenichten Säure fällt man zuerst erstere vermittelst salpetersaurer Silberoxydauflösung als Chlorsilber, nachdem man vorher Salpetersäure zu der Auflösung gesetzt hat; man gieſst darauf unmittelbar die Flüssigkeit vom Nie-

derschlage ab. Man mufs vermeiden einen zu grofsen Ueberschufs von Silberoxydauflösung anzuwenden, weil, besonders in nicht zu verdünnten Auflösungen, sich selenichtsaures Silberoxyd bildet, das im Wasser unlöslich und selbst in freier Salpetersäure sehr schwerlöslich ist. Es ist deshalb nothwendig, den Niederschlag des Chlorsilbers mit heifser Salpetersäure und darauf mit heifsem Wasser zu digeriren, die Flüssigkeit abzugiefsen, und dies so lange zu wiederholen, bis dafs das Abfiltrirte nicht mehr durch hinzugesetzte Chlorwasserstoffsäure getrübt wird. Es dauert sehr lange, ehe auf diese Weise das Chlorsilber von jeder Spur von selenichtsaurem Silberoxyd gereinigt wird. Durch die oft wiederholten Digestionen mit heifser Salpetersäure ist es nicht zu vermeiden, dafs eine Spur von Chlorsilber aufgelöst wird.

Aus der ersten vom Chlorsilber abgegossenen Flüssigkeit setzt sich häufig durch's Erkalten und längeres Stehen krystallisirtes selenichtsaures Silberoxyd ab, das durch Vermischung des spätern salpetersauren Aussüfsungswassers, besonders beim Erwärmen, aufgelöst wird, worauf die Auflösung filtrirt werden kann. Man fällt darauf das überschüssig zugesetzte Silberoxyd durch Chlorwasserstoffsäure, und dann die selenichte Säure nach der S. 333. angeführten Methode.

Da durch die Schwerlöslichkeit des selenichtsauren Silberoxyds die Flüssigkeiten, welche selenichte Säure enthalten, sehr verdünnt sind, so ist es beschwerlich aus ihnen das Selen zu reduciren, wenn man sie nicht durch Abdampfen concentrirt. Hat man daher hinreichend von der zu untersuchenden Chlorverbindung, so ist es vortheilhaft, eine neue Menge blofs zur Bestimmung des Selens anzuwenden.

Da die Bestimmung des Chlorgehalts durch salpetersaure Silberoxydauflösung wegen der Bildung des selenichtsauren Silberoxyds einige Schwierigkeiten hat, so kann die Untersuchung auch auf die Weise eingerichtet

werden, dafs man in der wäfsrigen Auflösung zuerst die selenichte Säure als Schwefelselen vermittelst Schwefelwasserstoffgas fällt, und aus diesem das Selen nach der S. 335. angegebenen Methode bestimmt. In der vom Schwefelselen abfiltrirten Flüssigkeit entfernt man jede Spur vom aufgelösten Schwefelwasserstoff durch etwas schwefelsaure Kupferoxydauflösung, worauf die Bestimmung des Chlors durch salpetersaure Silberoxydauflösung als Chlorsilber ohne alle Schwierigkeiten geschehen kann.

Trennung des Chlors vom Tellur. — Das Tellurchlorid wird durch das Wasser milchicht, indem sich tellurichte Säure abscheidet, welche durch die entstandene Chlorwasserstoffsäure nur zum kleinsten Theil aufgelöst wird. Setzt man indessen zum Wasser eine gehörige Menge verdünnter Schwefelsäure, so bleibt die tellurichte Säure aufgelöst. Man kann dann aus der Auflösung die entstandene Chlorwasserstoffsäure durch eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd als Chlorsilber fällen, und darauf, nach Abscheidung des überschüssigen Silberoxyds aus der filtrirten Flüssigkeit vermittelst Chlorwasserstoffsäure, die tellurichte Säure in derselben durch schweflichtsaures Ammoniak bestimmen. — Man hat bei der Bestimmung des Chlors hierbei nicht mit den Schwierigkeiten zu kämpfen, wie dies beim Chlorselen der Fall ist, da das tellurichtsaure Silberoxyd weit leicht löslicher in freien Säuren ist, als das selenichtsaure Silberoxyd.

Das Tellurchlorür setzt bei der Behandlung mit Wasser ein Gemenge von grauer Farbe ab, welches aus metallischem Tellur und aus tellurichter Säure besteht. Setzt man zum Wasser eine gehörige Menge von verdünnter Schwefelsäure, so bleibt nur fein zertheiltes schwarzes metallisches Tellur ungelöst zurück, welches durch ein gewogenes Filtrum filtrirt wird. Aus der abfiltrirten Flüssigkeit kann man durch eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd die Chlorwasserstoffsäure als Chlorsilber

n, und darauf nach Abscheidung des überschüssigen
eroxyds die aufgelöste tellurichte Säure durch schwef-
saures Ammoniak bestimmen. Man erhält dann eben
iel Tellur, als sich im Anfange des Versuches me-
sch abgeschieden hatte.

Trennung des Chlors vom Titan, Zinn und
imon. — Setzt man zu einer Auflösung von Zinn-
rid oder Titanchlorid in Wasser, selbst wenn die
ösung durch Salpetersäure sauer gemacht worden ist,
Silberoxydauflösung hinzu, so wird Zinnoxyd-Sil-
xyd, oder auch titansaures Silberoxyd, das sich durch
etersäure nicht gut auflösen läfst, neben dem Chlor-
r gefällt. — Man mufs daher durch die Auflösung
Zinnchlorids einen Strom von Schwefelwasserstoffgas
, um das Zinnoxyd als Schwefelzinn zu fällen. Da
das dem Zinnoxyd entsprechende Schwefelzinn durch
efelwasserstoffgas nicht schnell, und nur dann voll-
ig gefällt wird, wenn die Auflösung digerirt wird,
rch leicht Spuren von Chlorwasserstoffsäure ver-
tigt werden können, so mufs die Fällung und die
tion in einer Flasche geschehen, welche verkorkt
en kann. Wenn man zu der Auflösung etwas ver-
te Schwefelsäure gesetzt hat, so setzt sich das Schwe-
n besser ab, und die Digestion in einer verschlos-
Flasche ist nicht nöthig. Wenn sich nun nach
rer Zeit alles Schwefelzinn abgesetzt hat, wird es
rirt und auf die Weise quantitativ bestimmt, wie es
3. angegeben worden ist. In der vom Schwefelzinn
rirten Flüssigkeit wird nun die Menge des Chlors
mmt. Da diese Auflösung aber noch Spuren von
efelwasserstoff enthalten kann, so müssen diese zu-
erstört werden, weil sonst beim Zusatze von salpe-
rer Silberoxydauflösung Chlorsilber, mit Schwefel-
gemengt, würde gefällt werden. Man setzt zu dem
, nach Abscheidung des Schwefelzinns, etwas einer
sung von schwefelsaurem Kupferoxyd zu der Flüs-

sigkeit. Hierdurch wird der Schwefelwasserstoff zerstört, während sich Schwefelkupfer ausscheidet. Man filtrirt dieses Schwefelkupfer ab, und setzt dann zur abfiltrirten Flüssigkeit eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd. Aus der Menge des gefällten Chlorsilbers bestimmt man dann den Gehalt an Chlor in der zur Untersuchung angewandten Chlorverbindung.

Die Auflösung des Titanchlorids in Wasser ist etwas milchicht; dies rührt von etwas Titansäure her, welche bei der Vermischung des Titanchlorids mit Wasser durch die dadurch entwickelte Wärme ausgeschieden worden ist. Man fällt zuerst die Titansäure durch Ammoniak, wobei ein Ueberschufs des Fällungsmittels vermieden werden mufs; darauf stellt man das Ganze so lange an einen sehr mäfsig erwärmten Ort, bis man in der Flüssigkeit das Ammoniak nicht mehr durch den Geruch bemerken kann, und filtrirt dann die Titansäure. Die von der Titansäure abfiltrirte Flüssigkeit macht man durch Salpetersäure sauer, und fällt darauf mit salpetersaurer Silberoxydauflösung das Chlor als Chlorsilber.

Soll flüchtiges Antimonchlorid, welches der Antimonsäure entspricht, untersucht werden, so mufs zu dem Wasser, durch welches die Chlorverbindung zersetzt werden soll, so viel Weinsteinsäure hinzugesetzt werden, dafs nach der Zersetzung die Flüssigkeit klar bleibt. Man fällt dann zuerst die Antimonsäure durch einen Strom von Schwefelwasserstoffgas als Schwefelantimon; dies wird dann auf die Weise weiter untersucht, wie es S. 261. gezeigt worden ist. Die vom Schwefelantimon abfiltrirte Flüssigkeit versetzt man mit etwas schwefelsaurer Kupferoxydauflösung, um die letzten Spuren von Schwefelwasserstoff zu zerstören, und fällt nach Abscheidung des Schwefelkupfers das Chlor durch salpetersaures Silberoxyd.

Auf dieselbe Weise untersucht man die Chlorverbin-

g des Antimons, welche dem Antimonoxyd entspricht, r die Auflösung derselben in Chlorwasserstoffsäure utyrum Antimonii). Bei der Untersuchung dieser Ver- dung hat man weniger zu besorgen, dafs während der rsetzung durch Wasser ein Verlust entsteht. Das Ab- gen derselben und das Auflösen in Wasser kann da- r auf die gewöhnliche Weise geschehen, und man hat rbei nicht nöthig, jene Vorsichtsmaafsregeln zu beob- hten, welche S. 545. angegeben worden sind.

Trennung des Chlors von Molybdän und olfram. — Die Trennung der Chlorwasserstoffsäure n der Molybdänsäure in den wäfsrigen Auflösungen Chlormolybdäns ist mit ähnlichen Schwierigkeiten knüpft, wie die der Chlorwasserstoffsäure von der se- ichten Säure (S. 550.), da das molybdänsaure Silber- d selbst in heifser Salpetersäure sehr schwerlöslich Man verfährt auf ähnliche Weise, wie bei der Un- suchung des Chlorselens. Das erhaltene geschmolzene d gewogene Chlorsilber mufs mit kohlensaurem Natron chmolzen, die geschmolzene Masse mit Wasser be- delt, das reducirte Silber abfiltrirt, die filtrirte Flüs- keit mit Chlorwasserstoffsäure sauer gemacht und mit wefelwasserstoffwasser versetzt werden, um zu sehen, es rein von molybdänsaurem Silberoxyd sei. Ist es nit verunreinigt gewesen, so erhält man in der Auflösung en braunen Niederschlag von Schwefelmolybdän.

Will man aus der Auflösung des Chlormolybdäns Wasser die Auflösung zuerst mit Schwefelwasserstoff- behandeln, um die Molybdänsäure als braunes Schwe- nolybdän zu bestimmen, und in der abfiltrirten Flüs- keit die Chlorwasserstoffsäure als Chlorsilber abzu- eiden, so stöfst man auch auf Schwierigkeiten, die in bestehen, dafs es schwer ist, aus der Auflösung die lybdänsäure vollständig als Schwefelmolybdän zu fäl- . Man verfährt wie S. 282. angeführt worden ist, ver-

sigkeit. [illegible] ...lybdän abfiltrirte Flüssigkeit [illegible]
während [illegible] ...peroxydauflösung, und läßt [illegible]
dieses S[illegible] ...säure als Chlorsilber.
Flüssigk[illegible] der Wolframsäure von der Chl[illegible]
Aus d[illegible] der Auflösung des Chlorwolframs [illegible]
dann [illegible] schwierig, dafs man sich begnügen
gewan[illegible] ...lframsäure zu bestimmen, was [illegible]
[illegible] geschehen kann, dafs man die Auf-
milch[illegible] ...frams mit Ammoniak übersättigt, [illegible]
bei [illegible] ...ampft, und die trockene Masse glüht,
die [illegible] ...säure zurückbleibt. Würde man die [illegible]
ist [illegible] Auflösung des Chlorwolframs durch Salpe-
[illegible] ...chen, so würde Wolframsäure, aber nicht
[illegible] derselben, gefällt werden, und würde
[illegible] Flüssigkeit salpetersaure Silberoxydauf-
[illegible] ...fügt werden, so würde Chlorsilber mit wolf-
[illegible] Silberoxyd niedergeschlagen werden, welche
[illegible] durch Salpetersäure zu trennen sind.

[illegible] ...mmung des Chlors vom Chrom. — Die
[illegible] des Chromchlorids mufs ammoniakalisch ge-
[illegible] ...den, und zwar mufs man unmittelbar nach der
[illegible] des Chlorids mit Wasser Ammoniak hinzu-
[illegible] ...mit durch Einwirkung der freien Chlorwasser-
[illegible] auf Chromsäure sich nicht Chlor bilde. Man
[illegible] ...auf die ammoniakalische Auflösung durch Sal-
[illegible] sauer und versetzt sie mit salpetersaurer Sil-
[illegible] ...auflösung. Mit dem Chlorsilber fällt häufig, be-
[illegible] ...aus nicht zu verdünnten Auflösungen, schwerlös-
[illegible] ...romsaures Silberoxyd, das aber durch verdünnte
[illegible] ...säure und heifses Wasser leicht aufgelöst werden
[illegible] Aus der vom Chlorsilber abfiltrirten Flüssigkeit
[illegible] ...an das überschüssige Silberoxyd durch Schwefel-
[illegible] ...stoffgas fällen, wodurch auch die Chromsäure zu
[illegible] ...oxyd reducirt wird, welches durch Ammoniak ge-
[illegible] ...den kann.

[illegible] ...timmung des Chlors in unlöslichen Ver-

bindungen. — Einige chlorhaltige Verbindungen sind in Wasser unlöslich, doch lösen sich mehrere von diesen in Säuren auf. Es ist dies bei manchen Verbindungen von Chlormetallen mit Metalloxyden der Fall. Hat man eine solche Verbindung zu untersuchen, so löst man sie in einer Säure auf, verdünnt die Auflösung mit Wasser, und versetzt sie mit einer Silberoxydauflösung, um auf dieselbe Weise durch Fällung von Chlorsilber den Chlorgehalt zu bestimmen, wie bei den in Wasser auflöslichen Chlorverbindungen. Als Auflösungsmittel nimmt man gewöhnlich Salpetersäure. Wenn die Verbindung hierdurch in der Kälte aufgelöst wird, so ist die Anwendung dieser Säure von keinem Nachtheile. Wenn indessen die Auflösung nur in der Wärme geschieht, so kann sich leicht ein kleiner Theil des Metalles, das mit dem Chlor verbunden ist, durch die Salpetersäure oxydiren und Chlor ausgetrieben werden. Dies geschieht jedoch nur in sehr wenigen Fällen, vorzüglich dann, wenn man die Chlorverbindung mit einem grofsen Ueberschusse von Salpetersäure bis zur Trocknifs abdampft, wodurch man überhaupt sehr viele Chlormetalle in salpetersaure Oxyde verwandeln kann. Hat man die Verbindung durch warme Digestion mit nicht concentrirter, sondern mit verdünnter Salpetersäure in einer Flasche mit eingeriebenem Glasstöpsel aufgelöst, und diese erst nach völligem Erkalten geöffnet, so wird man, nach Verdünnung mit Wasser, durch salpetersaure Silberoxydauflösung wohl fast immer die ganze Menge des Chlors als Chlorsilber erhalten.

Einige in Wasser unlösliche Chlormetalle lösen sich auch in verdünnten Säuren nicht auf, wie z. B. Chlorsilber und Quecksilberchlorür. Will man in einer kleinen Quantität von Chlorsilber die Menge des Silbers mit Genauigkeit bestimmen, so mufs man es in einer Atmosphäre von Wasserstoffgas erhitzen; es wird dadurch regulinisches Silber gebildet, während Chlorwasserstoffgas entweicht. Man bedient sich hierzu eines solchen Appa-

rates, wie S. 116. abgebildet ist; das Chlorsilber wird in die Kugel *g* gelegt und mit dieser gewogen. Man entwickelt auf die gewöhnliche Weise das Wasserstoffgas: es verwandelt sich das Chlorsilber schon bei einer nicht sehr starken Hitze in metallisches Silber. Wenn kein Chlorwasserstoffgas mehr entweicht, was man daran sehen kann, dafs keine weifse Nebel mehr erzeugt werden, wenn man einen Glasstab, mit Ammoniak befeuchtet, an die Mündung der Glasröhre von der Glaskugel *g* hält, so läfst man das Ganze erkalten und wägt das metallische Silber. — Auf dieselbe Weise kann man überhaupt die meisten der Chlormetalle, deren Oxyde durch Erhitzung in einer Atmosphäre von Wasserstoffgas in Metalle verwandelt werden, behandeln. Es ist dabei nur zu bemerken, dafs zur Reduction der Chlormetalle durch Wasserstoffgas eine etwas gröfsere Hitze erfordert wird, als zur Reduction der Oxyde. Von den häufiger vorkommenden Chlormetallen pflegt man indessen nur das Chlorblei noch auf diese Weise zu behandeln, wenn man es wegen seiner Schwerlöslichkeit nicht in Wasser auflösen will. Bei der Reduction des Chlorbleies durch Wasserstoffgas mufs indessen eine möglichst geringe Hitze angewandt werden, weil sich bei stark erhöhter Temperatur etwas davon verflüchtigen kann.

Man bestimmt auf diese Weise gewöhnlich nur die Menge des Metalles; die der gebildeten Chlorwasserstoffsäure kann man auf die Weise erhalten, dafs man die vom Metall abgeleiteten Gase in verdünntes Ammoniak leitet, und aus der Auflösung, nach Uebersättigung derselben vermittelst Salpetersäure, die Chlorwasserstoffsäure durch salpetersaure Silberoxydauflösung fällt. Hat man indessen das Wasserstoffgas nicht sehr langsam über die Verbindung geleitet, so kann leicht etwas Chlorwasserstoffgas mit den Blasen des Wasserstoffgases entwichen sein.

Man kann das Chlorsilber noch auf eine andere Weise zerlegen und darin die Menge des Silbers quan-

tiv bestimmen. Es wird in einem kleinen Porcellan-
gel mit dem doppelten Gewichte an kohlensaurem Na-
n, oder, was besser ist, mit dem doppelten Gewichte
er Mengung von 5 Theilen kohlensaurem Kali und
Theilen kohlensaurem Natron zusammengemengt und
er einer Spirituslampe mit doppeltem Luftzuge erhitzt.
s Silber wird dadurch schon vollständig, unter Ent-
ichung von Kohlensäuregas, reducirt, wenn auch das
ali nicht ganz in Flufs kommt. Wenn kein Brausen
hr bemerkt wird, läfst man den Porcellantiegel voll-
ndig erkalten, und behandelt die geglühte Masse mit
sser. Das Silber bleibt dann im fein zertheilten
stande ungelöst zurück; es wird abfiltrirt, ausgesüfst,
lüht und gewogen. Diese Methode wird mit vielem
rtheil angewandt, wenn es nicht angeht, das geschmol-
e Chlorsilber in eine Glaskugel zu bringen; sie ist
onders dann vortheilhaft, wenn man bei einer Ana-
e das erhaltene Chlorsilber in einem Porcellantiegel
chmolzen und darauf gewogen hat, und nun bestim-
n will, ob das Chlorsilber ganz rein ist. Es wird hier-
f mit kohlensaurem Alkali überschüttet und geglüht,
rauf sich dann leicht aus der Menge des erhaltenen
lbers ersehen läfst, ob das zur Untersuchung ange-
andte Chlorsilber die richtige Zusammensetzung hatte
der nicht.

Aus der vom reducirten Silber abfiltrirten Flüssig-
eit kann nach Uebersättigung derselben vermittelst Sal-
tersäure durch salpetersaure Silberoxydauflösung das
hlor als Chlorsilber gefällt werden.

Um das Quecksilberchlorür zu zerlegen, braucht man
nur mit einer Auflösung von reinem Kali zu digeriren.
e vom Quecksilberoxydul abfiltrirte Flüssigkeit enthält
Chlor als Chlorkalium. Man macht die Auflösung
rch Salpetersäure sauer, und versetzt sie mit der sal-
ersauren Silberoxydauflösung, um das Chlor als Chlor-
ber zu fällen. Aus dem erhaltenen Quecksilberoxy-

dul könnte man auf verschiedene Weise die Menge des Quecksilbers bestimmen; es ist indessen besser, eine neue Quantität des Quecksilberchlorürs im gepulverten Zustande mit Chlorwasserstoffsäure und mit einer Auflösung von phosphorichter Säure zu behandeln, um auf die Weise, wie es S. 172. gezeigt worden ist, die Menge des metallischen Quecksilbers zu bestimmen.

Zersetzung der Chlorverbindungen vermittelst Schwefelwasserstoffgas. — Mehrere in Wasser und in Säuren unlösliche Verbindungen von Chlor mit solchen Metallen, die aus ihren Auflösungen vollständig durch Schwefelwasserstoffgas als Schwefelmetalle gefällt werden, können auf die Weise untersucht werden, dafs man eine gewogene Menge davon im fein gepulverten Zustande in einer Flasche, die verschlossen werden kann, mit Wasser mengt, und durch das Gemenge einen Strom von Schwefelwasserstoffgas so lange leitet, bis nichts mehr davon absorbirt wird. Das Metall verwandelt sich dadurch in Schwefelmetall, und das Chlor in Chlorwasserstoffsäure, welche sich auflöst. Man filtrirt das Schwefelmetall, und setzt zu der abfiltrirten Flüssigkeit eine Auflösung von schwefelsaurem Kupferoxyd, wodurch wegen des aufgelösten Schwefelwasserstoffs Schwefelkupfer gefällt wird. Man filtrirt dies ab, und fällt aus der abfiltrirten Flüssigkeit durch salpetersaure Silberoxydauflösung Chlorsilber. Aus dem erhaltenen Schwefelmetall und dem Chlorsilber kann die Zusammensetzung der Substanz bestimmt werden. — Es ist hierbei nothwendig, dafs, nachdem man einige Zeit Schwefelwasserstoffgas durch das Gemenge geleitet hat, man dasselbe umschüttelt, damit alle Theile der gepulverten Substanz mit dem Schwefelwasserstoffgas in Berührung kommen. Ob kein Gas mehr absorbirt wird, sieht man daran, dafs, nachdem man das Gemenge längere Zeit geschüttelt hat, es doch noch nach Schwefelwasserstoffgas riecht.

Zersetzung der Chlorverbindungen vermit-

mittelst Schwefelwasserstoff-Ammoniak oder Schwefelbaryum. — Man kann die in Wasser unlöslichen Chlorverbindungen noch auf eine andere Weise untersuchen, welche auch bei den Chlorverbindungen angewandt werden kann, deren Metalle aus neutralen Auflösungen durch auflösliche Schwefelverbindungen vollständig als Schwefelmetalle gefällt werden können, wie dies der Fall beim Mangan, Eisen, Zink und Kobalt ist. Man übergiefst eine gewogene Menge der zu untersuchenden Chlorverbindung mit Schwefelwasserstoff-Ammoniak, oder mit einer Auflösung von Schwefelbaryum, oder einer anderen auflöslichen Schwefelverbindung. Dies geschieht am besten in einer Flasche, die verschlossen werden kann, damit das Ganze einer sehr gelinden Digestionswärme ausgesetzt werden kann. Nachdem das entstandene Schwefelmetall abfiltrirt worden ist, zersetzt man die abfiltrirte Flüssigkeit, welche Chlorwasserstoff-Ammoniak, oder Chlorbaryum und überschüssig zugesetztes Schwefelwasserstoff-Ammoniak, oder Schwefelbaryum enthält, vorsichtig mit verdünnter Schwefelsäure, und setzt darauf, um allen Schwefelwasserstoff aus der Flüssigkeit zu entfernen, eine Auflösung von schwefelsaurem Kupferoxyd hinzu. Nach dem Filtriren fällt man aus der Flüssigkeit durch eine salpetersaure Silberoxydauflösung Chlorsilber, und bestimmt daraus die Menge des Chlors, das in der zur Untersuchung angewandten Substanz enthalten war.

Zersetzung der Chlorverbindungen vermittelst Schwefelsäure. — Aus den meisten nicht flüchtigen Chlormetallen, die man im festen Zustande untersucht, kann man auf dieselbe Weise, wie bei den Fluorverbindungen, durch concentrirte Schwefelsäure das Chlor als Chlorwasserstoffgas verjagen, und dann aus der Menge des erhaltenen schwefelsauren Oxyds die Menge des Metalles berechnen, das mit dem Chlor verbunden war; der Gehalt an Chlor ergiebt sich dann aus dem Verluste. — Sehr viele dieser Chlormetalle werden erst

bei Anwendung von Hitze durch die Schwefelsäure zersetzt; andere lassen sich indessen gar nicht dadurch zerlegen, und noch andere werden auf eine solche Weise zerlegt, dafs die quantitative Bestimmung des mit dem Chlor verbundenen Metalles nicht dadurch bewerkstelligt werden kann. Quecksilberchlorid wird durch Schwefelsäure, selbst in der Wärme, gar nicht zersetzt; Quecksilberchlorür wird in der Wärme durch Schwefelsäure, unter Entwickelung von schweflichter Säure, in Quecksilberchlorid und in schwefelsaures Quecksilberoxyd verwandelt; Chlorgold hinterläfst bei der Behandlung mit Schwefelsäure in der Wärme metallisches Gold, während sich Chlor und Chlorwasserstoffgas entwickeln; und Zinnchlorür desoxydirt die Schwefelsäure. Die übrigen häufiger vorkommenden Chlormetalle werden durch die Schwefelsäure mehr oder weniger leicht, unter Entwickelung von Chlorwasserstoffgas, in schwefelsaure Oxyde verwandelt. Am schwersten geschieht dies vielleicht beim Chlorsilber; es verwandelt sich dies erst nach wiederholter Behandlung mit Schwefelsäure in der Wärme in schwefelsaures Silberoxyd.

Trennung flüchtiger Chlormetalle von nicht flüchtigen. — Mehrere flüchtige Chlormetalle bilden mit den Chlorverbindungen der Metalle, deren Oxyde starke Basen sind, Doppelverbindungen, in welchen oft durch Erwärmung die flüchtigen Chlorverbindungen von den nicht flüchtigen getrennt werden können. v. Bonsdorff (Poggendorff's Annalen, Bd. XVII. S. 115.) bediente sich dieser Methode, um die Doppelverbindungen, welche das Quecksilberchlorid mit Chlormetallen bildet, zu analysiren. Er bediente sich dazu eines sehr einfachen Apparates, der aus einem, aus einer Glasröhre von $\frac{1}{2}$ Zoll im Durchmesser geblasenen Kölbchen bestand, welches 6 Zoll lang war, eine Kugel am einen Ende, und eine kugelförmige Erweiterung am oberen Theile hatte, auch am offenen Ende etwas ausgezo-

gen worden war, so dafs hier die Mündung ungefähr $\frac{1}{4}$ Zoll im Durchmesser hielt.

Die Analyse wurde auf eine Weise bewerkstelligt, die zwar auf den ersten Blick nur annähernd scheinen kann, die aber, sorgfältig durchgeführt, genaue und zuverlässige Resultate lieferte. Nachdem die zu untersuchende Verbindung in den tarirten Apparat gethan und gewogen worden war, wurde in die Mündung desselben ein nicht ganz dicht schliefsender Korkstöpsel eingesteckt. Durch gelinde Erwärmung der Kugel durch eine Lampe trieb man zuerst das Krystallwasser aus, damit es sich in dem oberen Theile des Kolbens sammele, wo es durch die erwähnte Erweiterung am Zurückfliefsen gehindert wurde. Dieses Wasser wurde durch Fliefspapier fortgenommen, oder auch durch sehr gelinde Erwärmung fortgetrieben, wobei entweder nichts, oder ein kaum merklicher Anflug von Quecksilberchlorid auf der untern Seite des Kolbens zurückblieb. Nachdem die Mündung wiederum durch einen Pfropfen verschlossen worden war, wurde durch eine abermalige Erhitzung der Kugel das noch zurückgebliebene Wasser völlig ausgetrieben, und auch aus dem oberen Theile völlig verjagt. Bei Wägung des erkalteten Apparates ergab sich dann das Gewicht des Wassers aus dem Verluste. Unter steter Verschliefsung der Mündung durch einen Pfropfen, wie zuvor, wurde darauf das Quecksilberchlorid durch stärkere Erhitzung in die Höhe getrieben, so dafs sich der gröfste Theil des Sublimats noch unterhalb der kugelförmigen Erweiterung sammelte. Bei abermaliger Wägung des erkalteten Apparates fand sich dann niemals etwas vom Sublimate verflüchtigt. Durch einen Schnitt zwischen der Kugel und dem Theile der Röhre, wo das Sublimat safs, konnte man nun leicht beide Chlorverbindungen trennen und jedes wägen. Da indessen dem Quecksilberchlorid noch ein oder einige Milligrammen Wasser anhängen

konnten, so befreite man dasselbe davon auf die Weise, dafs man es über concentrirter Schwefelsäure trocknete. Wenn die rückständige Chlorverbindung ein Glühen beim Zutritt der Luft vertragen konnte, so geschah dies mit der abgeschnittenen Kugel des Kolbens. Wenn dieselbe vor und nach dem Glühen gewogen wurde, so erfuhr man, ob noch etwas Quecksilberchlorid zurückgeblieben war.

Trennung des Chlors von der Kohle. — Auf eine ganz andere Weise, wie alle angeführte Chlorverbindungen, werden die in Wasser unlöslichen Verbindungen des Chlors mit Kohle untersucht. Man behandelt eine kleine gewogene Menge derselben mit Kupferoxyd auf eine Weise, wie es im 53sten Abschnitt beschrieben werden soll, und bestimmt die Menge der erhaltenen Kohlensäure, woraus sich die der Kohle, und durch den Verlust die des Chlors ergiebt.

Es sind die Chlormetalle oft in gröfseren, oft aber auch in sehr kleinen Mengen in andern, in der Natur vorkommenden Verbindungen enthalten, wie z. B. in Fluorverbindungen, in arseniksauren, phosphorsauren, kohlensauren und kieselsauren Verbindungen.

Trennung des Chlors in kieselsauren Verbindungen. — Wenn kieselsaure Verbindungen Chlormetalle enthalten und sich durch Säuren zersetzen lassen, so behandelt man sie in der Kälte mit Salpetersäure. Wird die Verbindung nur in der Wärme durch Säuren zerlegt, so mufs man sie damit in einer Flasche, die mit einem Glasstöpsel verschlossen wird, digeriren lassen. Es wird dann zuerst die ausgeschiedene Kieselsäure abfiltrirt, und darauf zu der abfiltrirten Flüssigkeit salpetersaure Silberoxydauflösung gesetzt, um das Chlor zu fällen. Aus der vom Chlorsilber getrennten Flüssigkeit scheidet man zuerst durch Chlorwasserstoffsäure das überschüssig hinzugesetzte Silberoxyd ab, und bestimmt dann die Menge der übrigen Basen, die noch zugegen sind, nach den frü-

angegebenen Methoden. Zu diesen in der Natur vor-
menden Verbindungen gehört der Sodalith, Eudialith
Pyrosmalith.

Lassen sich kieselsaure Verbindungen, die Chlorme-
enthalten, durch Säuren nicht zersetzen, so mufs man
nit kohlensaurem Alkali glühen. Die geglühte Masse
mit Wasser behandelt, wodurch kohlensaures Al-
und Chlorkalium oder Chlornatrium aufgelöst wer-
Man übersättigt dann die Auflösung mit Salpeter-
e, und fällt das Chlor durch salpetersaure Silberoxyd-
sung.

Trennung des Chlors in Fluorverbindun-
, so wie in arseniksauren, phosphorsauren
kohlensauren Verbindungen. — Die Ana-
der Fluorverbindungen, so wie der arseniksauren,
phorsauren und kohlensauren Verbindungen, welche
rmetalle enthalten, geschieht auf die Weise, dafs man
gewogene Menge davon, wenn es sein kann, in der
e in Salpetersäure auflöst, die Auflösung mit Wasser
lünnt und mit salpetersaurer Silberoxydauflösung ver-
t. Es ist gut, zur Bestimmung des Chlors, in allen
en Verbindungen eine besonders abgewogene Menge
n anzuwenden. Die Fluorverbindungen müssen in
m Platingefäfs aufgelöst werden, in welchem man sie
Wasser verdünnt und durch salpetersaure Silberoxyd-
sung Chlorsilber fällt. Wenn nur eine höchst ge-
e Menge des Fluormetalles zugegen ist, kann die Ver-
lung auch in gläsernen Gefäfsen zersetzt werden. Ent-
eine solche Verbindung nur eine sehr geringe Menge
ormetall, und ist in derselben zugleich eine grofse
ge Phosphorsäure, welche sich nicht mit grofser Ge-
igkeit bestimmen läfst, vorhanden, so ist es nicht mög-
, den Gehalt an Fluor unmittelbar zu bestimmen. Dies
z. B. bei mehreren Varietäten des Apatits der Fall.
bestimmt dann in zwei verschiedenen abgewogenen
gen die Quantität des Chlors und die der Basen,

chnischer Hinsicht, ist die Analyse der unter-
aren Salze. Besonders hat man die Auflösun-
terchlorichtsauren Natrons und Kali's, gemengt
atrium und Chlorkalium, und ganz vorzüglich
lorichtsaure Kalkerde, gemengt mit Chlorcal-
Kalkhydrat, — welche Verbindung gewöhn-
alk genannt wird, — oft zu untersuchen, da
indungen als Bleichmittel und als Zerstörungs-
Miasmen häufig gebraucht werden, und es des-
g ist, zu wissen, eine wie große Menge Chlor
handlung mit Säuren entwickeln. Was die
ng des Chlorkalks, oder vielmehr die Bestim-
Chlors betrifft, welches von einer gewogenen
Chlorkalks bei Behandlung mit Säuren ent-
d, so hat Gay-Lussac früher (*Annales de
de Physique, T. XXVI. pag.* 162.) ein Ver-
a für technische Zwecke angegeben. Dieses
in, daſs man eine gewogene Menge des Chlor-
iner bestimmten Menge Wasser zerreibt, und
bestimmte Menge einer mit Wasser verdünn-
ng von Indigo in Schwefelsäure entfärbt. Die
er geringere Menge der entfärbten Indigoauf-
immt die Menge des Chlors, welche durch die
ire der Indigoauflösung aus dem Chlorkalke
wird. Wenn man jedoch nicht die gehö-
ht hierbei gebraucht, so giebt dieses Verfah-
ichere Resultate. Es verändert sich nämlich
sser verdünnte Indigoauflösung, wenn sie län-
ufbewahrt wird; auch entweicht zuweilen et-
das durch die Schwefelsäure der Indigoauf-
der Verbindung ausgetrieben wird, ehe es den
ärbt. Dies ist der Fall, wenn die Mengung
n geschieht. Der Erfolg des Resultats hängt
liesem Verfahren sehr von der gröſseren oder
Geschwindigkeit ab, mit welcher beide Flüs-
mischt werden.

Marezeau (Poggendorff's Annalen, Bd. XXII. S. 273.) hat deshalb eine andere Methode angegeben, um für technische Zwecke den Chlorkalk auf die Menge des Chlors zu untersuchen, welches aus demselben durch Säuren entwickelt wird. Es besteht dasselbe darin, daſs man eine gewogene Menge des zu untersuchenden Chlorkalks mit einer bestimmten Menge Wassers zerreibt, und davon vorsichtig nach und nach so viel zu einer verdünnten Auflösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul setzt, dessen Gehalt an Quecksilber man kennt, und welche mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure im Uebermaaſse vermischt ist, daſs der durch die Chlorwasserstoffsäure entstandene Niederschlag von Quecksilberchlorür vollständig verschwunden ist. Das Quecksilberchlorür, dessen Menge man durch den Gehalt der Quecksilberoxydulauflösung kennt, gebraucht eben so viel Chlor, als es enthält, um in Quecksilberchlorid verwandelt und in Wasser gelöst zu werden.

Gay-Lussac hat in neueren Zeiten (*Annales de Chimie et de Physique, T. LX. pag.* 225.) die Methoden, den Chlorkalk zu untersuchen, noch mehr vervollkommnet, und auſser den bekannten Methoden, vermittelst Indigo- und salpetersaurer Quecksilberoxydulauflösung die Untersuchung zu bewerkstelligen, noch zwei neue Mittel dazu in Anwendung gebracht, nämlich die arsenichte Säure und das Kaliumeisencyanür, welche beide in Auflösungen sich nicht, wie die Indigoauflösung, verändern, und daher lange aufbewahrt werden können. Die richtige Anwendung dieser neuen Methoden ist an dem angeführten Orte so ausführlich und vortrefflich beschrieben, daſs hier nur darauf hingezeigt zu werden braucht.

Wenn der Chlorkalk bloſs aus unterchlorichtsaurer Kalkerde, gemengt mit der Menge von Chlorcalcium, die bei der Bereitung desselben entstehen muſs, besteht, so kann die Menge des Chlors, welche durch Säuren daraus entwickelt wird, wohl bei wissenschaftlichen Unter-

in sehr verdünnter Salpetersäure auflöst, und die Auflösung mit salpetersaurer Silberoxydauflösung versetzt, so wird sowohl das Chlor der Chlorverbindung, als auch das der chlorsauren Verbindung als Chlorsilber gefällt. Man braucht nun blofs im Chlorsilber den Gehalt an Chlor zu bestimmen, und die schon bekannte Menge des Chlors in der Chlorverbindung davon abzuziehen. Man findet auf diese Weise den Gehalt an Chlor in der chlorsauren Verbindung, woraus sich leicht die Menge der Chlorsäure berechnen läfst.

## L. Brom.

Bestimmung des Broms. — In seinen Verbindungen mit Metallen und mit Wasserstoff kann das Brom ganz auf dieselbe Weise vermittelst salpetersaurer Silberoxydauflösung bestimmt werden, wie das Chlor in seinen Verbindungen (S. 543.). Man behandelt, löst sich die Bromverbindung in Wasser auf, die Auflösung ganz wie die der entsprechenden Chlorverbindungen; das erhaltene Bromsilber scheidet sich auf dieselbe Weise wie das Chlorsilber aus, wird nach dem Trocknen auf dieselbe Weise wie dieses geschmolzen, und aus dem Gewichte desselben das des Broms berechnet.

In flüchtigen Bromverbindungen wird das Brom auch auf dieselbe Weise bestimmt, wie in den entsprechenden flüchtigen Chlorverbindungen das Chlor (S. 544.). Die flüchtigen Bromverbindungen sind minder flüchtig, als die entsprechenden des Chlors. — Auch in unlöslichen Bromverbindungen wird das Brom, wie das Chlor, in unlöslichen Chlorverbindungen abgeschieden (S. 557.). — Die Trennung der flüchtigen Brommetalle von nicht flüchtigen geschieht ebenfalls wie bei den entsprechenden Chlorverbindungen (S. 562.).

Auch durch Schwefelsäure können die Bromverbindungen wie die Chlorverbindungen zerlegt und aus dem

erhaltenen schwefelsauren Oxyd die Menge des Broms berechnet werden (S. 561.).

Da bei der Zersetzung der Brommetalle durch Schwefelsäure Bromwasserstoffgas, schweflichte Säure und Brom entwickelt werden, so muſs man die Zersetzung nicht in einem Platintiegel, sondern in einer Porcellanschale, oder in einem Porcellantiegel bewirken. Einige Brommetalle werden indessen durch die Schwefelsäure nicht zersetzt, wie z. B. das Quecksilberbromid.

Soll freies Brom seiner Quantität nach bestimmt werden, so geschieht dies auf eine ähnliche Weise, wie beim freien Chlor (S. 542.). Man behandelt es, es mag nun rein, mit Wasser gemengt, oder in demselben aufgelöst sein, vorsichtig mit einem Ueberschusse von Ammoniak, wodurch alles Brom unter Entbindung von Stickstoffgas sich in Bromwasserstoff-Ammoniak verwandelt. Durch die starke Einwirkung können leicht, bei Mangel an Vorsicht, einige Nebel von Bromwasserstoff-Ammoniak entweichen. Die Auflösung wird nach gehöriger Verdünnung mit Wasser durch Salpetersäure sauer gemacht, und das Brom als Bromsilber, vermittelst salpetersaurer Silberoxydauflösung, gefällt.

Trennung des Broms vom Chlor. — Es ist, wie man aus dem so eben Angeführten ersieht, sehr leicht, das Brom mit groſser Genauigkeit in seinen Verbindungen zu bestimmen, wenn dieselben rein und nicht in andern Verbindungen enthalten sind. Aber diese Bestimmung des Broms hat bei weitem weniger Interesse, als die, wenn die Verbindungen mit Chlorverbindungen zusammen vorkommen, was am häufigsten der Fall ist.

Da Chlor und Brom und die entsprechenden Verbindungen beider so groſse Aehnlichkeit haben, so kennt man noch keine genaue Abscheidung des Broms vom Chlor, und die Bestimmung des erstern muſs in den meisten Fällen auf mittelbare Weise geschehen.

Eine sichere Methode der Bestimmung des Broms,

wenn die Verbindung desselben mit Chlorverbindungen gemeinschaftlich vorkommt, ist folgende: Man fällt aus der Auflösung unter den gehörigen Vorsichtsmaafsregeln, vermittelst salpetersaurer Silberoxydauflösung, gemeinschaftlich Chlor und Brom als Chlor- und Bromsilber. Der getrocknete Niederschlag wird auf die bekannte Weise geschmolzen und seinem Gewichte nach bestimmt. Von dem geschmolzenen Kuchen nimmt man so viel aus dem Porcellantiegel, als man auf die Weise erhalten kann, dafs man den Tiegel schwach erhitzt, wodurch die Silberverbindung an den Seiten schmilzt, und das Meiste davon durch einen Glasstab herausgeschoben werden kann. Eine gewogene Menge legt man in eine Glaskugel und leitet durch dieselbe trocknes Chlorgas, während man sie erhitzt. Die ganze Menge der Silberverbindung verwandelt sich dadurch unter Verjagung des Broms in Chlorsilber, das weniger wiegt, als die Mengung des Chlor- und Bromsilbers zuerst. Man kann sich dazu, wenn man nicht das Brom auffangen will, eines Apparates bedienen, wie S. 116. abgebildet ist. Den Gewichtsunterschied zwischen dem Gemenge von Chlor- und Bromsilber, und dem daraus gebildeten reinen Chlorsilber, mufs man mit 1,826 multipliciren, um die Menge des Broms zu erhalten, die durch das Chlorgas aus dem Gemenge von Chlor- und Bromsilber ausgetrieben worden ist. Die Rechnung beruht darauf, dafs sich die Brommenge zu jenem Gewichtsunterschied verhält, wie das Atomengewicht des Broms zur Differenz der Atomengewichte des Broms und Chlors. Die Menge des Chlors findet man, wenn man die Silbermenge in dem zuletzt erhaltenen Chlorsilber, welche auch in dem Gemenge von Chlor- und Bromsilber enthalten ist, abzieht von diesem Gemenge, wodurch man das gemeinschaftliche Gewicht von Chlor und Brom erhält, von welchem man das der berechneten Menge Brom abzieht.

Nach Berzelius (dessen XV. Jahresbericht, S. 197.) läfst sich diese Methode mit gleicher Sicherheit umkehren.

Die Mengung von geschmolzenem Chlor- und Bromsilber wird in dem Porcellantiegel, in welchem man sie geschmolzen hat, auf die Weise reducirt, dafs man ein Stückchen destillirtes Zink oder reines Eisen darauf legt. Nach 24 Stunden ist die Reduction erfolgt. Mit einem Tropfen Chlorwasserstoffsäure macht man die Flüssigkeit sauer. Das reducirte Silber löst sich nun vollständig von den Wänden des Tiegels ab; man zerkrümelt es und kocht es aus, zuerst mit saurem und dann mit reinem Wasser, glüht und wägt es. Darauf berechnet man, wie viel Chlor nothwendig ist, um dieses Silber in Chlorsilber zu verwandeln, nimmt den Unterschied von diesem und dem Gemenge von Chlor- und Bromsilber und rechnet auf gleiche Weise.

Eine andere Methode, Chlor vom Brom zu trennen, und letzteres unmittelbar zu bestimmen, hat Berzelius angegeben (dessen Lehrbuch, Bd. I. S. 251.): Es ist hierbei nothwendig, dafs, wenn Chlor und Brom mit Metallen oder mit Wasserstoff in der zu untersuchenden Verbindung enthalten sind, sie davon zu trennen, um sie in freien Zustand zu versetzen. Zu diesem Ende wird die Verbindung mit gepulvertem Mangansuperoxyd gemengt und in ein tubulirtes Retörtchen gebracht, welches man mit einer etwas Wasser enthaltenden Vorlage versehen hat. In die Retorte wird Schwefelsilber im Ueberschusse gebracht, nachdem diese mit einem Fünftel Wasser vermischt worden ist. Man erhitzt darauf die Retorte. Das Chlorbrom, in welchem mehr oder weniger einer seiner Bestandtheile vorherrscht, verdichtet sich in der recht kalt gehaltenen Vorlage, und wird in dem in der Vorlage befindlichen Wasser aufgelöst. Das Verschwinden der röthlichen Dämpfe zeigt, dafs die Operation beendet ist. Man sättigt darauf die Auflösung des chlorhaltigen Broms in Wasser vollständig mit Chlorgas, und setzt so viel Kalihydrat hinzu, bis die Flüssigkeit farblos ist. Dabei bildet sich Chlorkalium, nebst chlorsaurem und bromsaurem Kali. Die Lösung wird nun mit salpetersaurem Silberoxyd ge-

tet man das sich entwickelnde Jod und das überschüssige Chlor vorsichtig in eine concentrirte Auflösung von Natronhydrat. Man erwärmt diese, dampft sie etwas ab, und verdünnt sie mit starkem Alkohol, der Chlornatrium und chlorsaures Natron auflöst, während jodsaures Natron ungelöst bleibt, das mit Alkohol so lange ausgewaschen wird, bis die abfiltrirte Flüssigkeit nicht mehr durch eine salpetersaure Silberoxydauflösung getrübt wird. Das auf dem Filtrum zurückgebliebene jodsaure Natron kann nicht ohne Verlust durch Glühen in Jodnatrium verwandelt werden, weil es dabei Jod verliert. Man löst es in heifsem Wasser auf, setzt zu der Auflösung eine Auflösung von schwefelsaurem Eisenoxydul, dann nach einiger Zeit eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd, und darauf so viel Salpetersäure, dafs sich kein metallisches Silber, sondern nur Jodsilber ausscheidet, dessen Gewicht man bestimmt, und daraus das Jod in der ganzen Menge der angewandten Silberverbindung berechnet.

Ist in einer Auflösung eine sehr kleine Menge einer Jodverbindung mit sehr grofsen Mengen von Chlorverbindungen enthalten, so ist es möglich, den Jodgehalt in dem Niederschlage, welcher durch Silberoxydauflösung entsteht, auf dieselbe Weise zu concentriren, wie dies S. 574., bei der Bestimmung kleiner Mengen von Brom, wenn dieselben mit sehr grofsen Mengen von Chlor vorkommen, gezeigt worden ist.

Trennung des Jods vom Brom. — In auflöslichen Verbindungen kann man das Jod vom Brom nach denselben Methoden trennen, nach denen ersteres vom Chlor geschieden wird. Fällt man aus der Auflösung vermittelst einer salpetersauren Silberoxydauflösung, gemeinschaftlich Bromsilber und Jodsilber, und trennt man diese durch Ammoniak, so erhält man Resultate, welche noch etwas ungenauer sind, als die bei der Trennung des Chlorsilbers vom Jodsilber, weil das Bromsilber schwerlöslicher im Ammoniak ist, als das Chlorsilber.

Auf dieselbe Weise, wie man ein Gemenge von
›r- und Bromsilber und von Chlor- und Jodsilber,
nittelst Chlorgas, in Chlorsilber verwandelt, und aus
Gewichte desselben das des Broms und Jods berech-
kann (S. 572. und 577.), so kann dies auch bei ei-
ı Gemenge von Brom- und Jodsilber geschehen, das
t durch Bromdämpfe in Bromsilber verwandeln kann.
› Berechnung ist der an dem angeführten Orte ange-
rten ganz ähnlich.

Bestimmung der Jodsäure und Ueberjod-
ıre. — Durch Erhitzen können viele Verbindungen
er Säuren unter Entwickelung von Sauerstoffgas in
metalle verwandelt werden, in welchen die Menge des
s leicht bestimmt werden kann. In den sauren jod-
en Salzen wird der Ueberschufs der Jodsäure als
und Sauerstoff verflüchtigt. Es ist nur zu bemer-
dafs bisweilen beim Erhitzen des jodsauren Salzes,
n dasselbe sich schon in Jodmetall verwandelt hat,
eres beim Glühen etwas Jod verlieren kann, wie z. B.
Jodnatrium. Das jodsaure Natron erfordert übrigens
ifsglühhitze, um in Jodnatrium verwandelt zu werden.

Mit mehr Sicherheit kann man die Basen in den
uren Salzen bestimmen, die man theils durch Schwe-
asserstoffgas, theils durch Schwefelwasserstoff-Ammo-
, theils durch kohlensaures Alkali abscheiden kann.
h durch Schwefelsäure kann man die jodsauren Salze,
Gefahr zu befürchten, zerlegen und in schwefel-
e Oxyde verwandeln, aus dessen Gewicht man die
mmensetzung der jodsauren Verbindung berechnen
ı, was bei den chlorsauren Salzen mit mehr Schwie-
eiten und Gefahr verbunden ist.

Die Ueberjodsäure könnte in manchen Fällen durch
etersaure Silberoxydauflösung als Silbersalz abgeschie-
werden.

# LII. Stickstoff.

**Bestimmung des Stickstoffs.** — Die quantitative Bestimmung des Stickstoffs als Stickstoffgas kommt nur bei der Trennung dieses Gases von andern Gasarten vor. Man läfst gewöhnlich die andern, mit demselben verbundenen Gase durch verschiedene Reagentien absorbiren, und bestimmt dann das Volum desselben. Die Vorsichtsmaafsregeln, welche hierbei zu beobachten sind, werden erst im folgenden Abschnitt ausführlich erörtert werden.

**Bestimmung der Salpetersäure.** — Von den Oxydationsgraden des Stickstoffs ist unstreitig die Salpetersäure die wichtigste. Die quantitative Bestimmung derselben ist in vielen Fällen mit Schwierigkeiten verbunden. Wenn sich die Salpetersäure in einer Flüssigkeit befindet, die aufser dieser keine andere Säure enthält, so bestimmt man die Menge derselben sehr genau auf folgende Weise: Man setzt zu der Flüssigkeit so lange eine Auflösung von Baryterdehydrat (Barytwasser), bis sie rothes Lackmuspapier bläuet. Der Ueberschufs der hinzugesetzten Baryterde wird dann gewöhnlich dadurch abgeschieden, dafs man einen Strom von Kohlensäuregas durch die Flüssigkeit leitet. Hierdurch wird kohlensaure Baryterde gefällt, von der jedoch ein geringer Theil durch überschüssige Kohlensäure aufgelöst bleibt; man mufs daher nach dem Durchleiten des Gases die Flüssigkeit erwärmen. Die ausgeschiedene kohlensaure Baryterde wird darauf abfiltrirt. Die abfiltrirte Flüssigkeit enthält dann nur salpetersaure Baryterde aufgelöst; man dampft sie vorsichtig bei gelinder Hitze bis zur Trocknifs ab, und bestimmt das Gewicht des erhaltenen trockenen Salzes, woraus man den Gehalt an Salpetersäure berechnet.

Besser ist es jedoch, hierbei auf folgende Weise zu verfahren: Man setzt zu der Flüssigkeit, worin sich die

ersäure befindet, eine hinlängliche Menge, doch nicht
el, Baryterdehydrat, und dampft sie dann langsam
r Trocknifs ab, ohne vorher die überschüssig zu-
te Baryterde durch Kohlensäuregas zu fällen; es
diese schon durch die Kohlensäure der atmosphäri-
Luft vollständig in kohlensaure Baryterde verwan-
wenn man nicht einen zu grofsen Ueberschufs von
erdehydrat angewandt hat. Die bis zur Trocknifs
unstete Masse übergiefst man mit Wasser und fil-
lie kohlensaure Baryterde ab. Man kann nun die
ler kohlensauren Baryterde abfiltrirte Auflösung der
ersauren Baryterde bis zur Trocknifs abdunsten und
em Gewichte des Rückstandes die Menge der Sal-
äure bestimmen. Besser ist es aber, aus der Auf-
; der salpetersauren Baryterde die Baryterde durch
Zusatz von verdünnter Schwefelsäure zu fällen. Man
in diesem Falle sich indessen überzeugt haben, dafs
r Auflösung der salpetersauren Baryterde keine Spur
reiem Baryterdehydrat mehr enthalten ist. Man be-
et dann aus dem Gewichte der gefällten schwefel-
ı Baryterde die Menge der salpetersauren Baryterde,
der Salpetersäure, nach den diesem Werke beige-
Tabellen.

Ian mufs hierbei die Vorsicht gebrauchen, beim Ab-
en die Flüssigkeit, welche die salpetersaure Baryt-
ufgelöst enthält, zuletzt nicht zu stark zu erhitzen,
nicht ein Theil der Salpetersäure zerstört wird.

Ian kann bei diesen Untersuchungen sich der koh-
ren Baryterde, statt des Baryterdehydrats, bedie-
doch ist die Anwendung des letzteren der ersteren
ziehen.

Ian kann auch die Salpetersäure in einer Auflösung
auf die Weise bestimmen, dafs man zu derselben
gewogene Menge von Bleioxyd setzt, und das Ganze
r Trocknifs abdampft. Die vorsichtig getrocknete
ergiebt nach dem Wägen die Menge der Salpeter-

säure. — Diese Methode giebt indessen nicht ein so genaues Resultat, wie die, die Salpetersäure vermittelst Baryterde zu bestimmen. Mit dem Bleioxyde bildet die Salpetersäure mehrere basische Verbindungen, welche unlöslich im Wasser sind, und daher nicht gut von der freilich kleinen Menge des kohlensauren Bleioxyds getrennt werden können, welche beim Abdampfen der Flüssigkeit sich in dem überschüssigen Bleioxyde gebildet haben könnte. Mit der Baryterde hingegen bildet die Salpetersäure keine basischen Verbindungen, sondern nur eine im Wasser auflösliche neutrale Verbindung.

Trennung der Salpetersäure von Basen. — Ist Salpetersäure mit Basen verbunden, so zersetzt man das salpetersaure Salz durch Schwefelsäure in einem Platintiegel, und verjagt die Salpetersäure und die überschüssige Schwefelsäure durch schwaches Glühen. Aus dem Gewichte des erhaltenen schwefelsauren Salzes berechnet man dann die Menge der Basen; den Gehalt an Salpetersäure findet man auf diese Weise durch den Verlust. Es versteht sich, dafs in diesem Falle das schwefelsaure Salz von der Art sein mufs, dafs es durch Glühen seine Schwefelsäure nicht verliert.

Werden die salpetersauren Salze geglüht, so hinterlassen sie in den meisten Fällen nach dem Glühen reines Oxyd; es läfst sich dann die Menge der Salpetersäure durch den Verlust bestimmen, wenn kein Krystallisationswasser im Salze enthalten ist. Die Verbindungen der Salpetersäure mit den Oxyden der eigentlichen Metalle erfordern keine so starke Hitze, um sich in Oxyde zu verwandeln, wie die Verbindungen der Salpetersäure mit den Alkalien und den alkalischen Erden. Diese können nur durch sehr heftiges Glühen vollständig zersetzt werden; auch ziehen sie dann beim Zutritt der Luft leicht Kohlensäure an.

Man kann indessen auf andere Art die Base von der Salpetersäure trennen, und dann auch in manchen Fällen

die Säure unmittelbar bestimmen. Wenn die Salpetersäure mit einem Metalloxyde verbunden ist, mit welchem sie ein in Wasser auflösliches Salz bildet, und wenn aus der Auflösung dieses Salzes sich das Metalloxyd vollständig durch Schwefelwasserstoffgas als Schwefelmetall niederschlagen läfst, so trennt man es durch dieses Fällungsmittel von der Säure. Die vom Schwefelmetall abfiltrirte Flüssigkeit enthält dann die ganze Menge der Salpetersäure und etwas aufgelösten Schwefelwasserstoff. Man versetzt sie mit einer Auflösung von Baryterdehydrat im Ueberschusse, und verfährt darauf ganz so, wie es oben angeführt worden ist. Wird das Ganze bis zur Trocknifs abgedampft, so verbindet sich die überschüssig zugesetzte Baryterde mit Kohlensäure; zugleich auch verwandelt sich die kleine Menge von Schwefelbaryum, welche durch den aufgelösten Schwefelwasserstoff gebildet worden ist, durch Oxydation in unterschweflichtsaure und in schwefelsaure Baryterde. Wenn nun die trockene Masse mit Wasser übergossen wird, so löst sich nur salpetersaure Baryterde auf; man versetzt die Auflösung derselben mit Schwefelsäure, und berechnet aus dem Gewichte der erhaltenen schwefelsauren Baryterde die Menge der Salpetersäure.

Bei diesen Versuchen ist es nöthig, das Metalloxyd nicht durch eine zu grofse und unnöthige Menge von Schwefelwasserstoffgas abzuscheiden, sondern letzteres nur in einem möglichst kleinen Ueberschufs anzuwenden; ferner auch die Auflösung vor der Zersetzung durch viel Wasser zu verdünnen. Die Salpetersäure kann, wenn sie im freien und nicht sehr verdünnten Zustande in grofser Menge auf Schwefelwasserstoff wirkt, letzteren zersetzen, und die Bildung von Ammoniak veranlassen, worauf Johnston (Poggendorff's Annal., Bd. XXIV. S. 354.) aufmerksam gemacht hat.

Wenn die Salpetersäure an ein Metalloxyd gebunden ist, das aus seiner Auflösung durch Schwefelwasser-

stoffgas vollständig als Schwefelmetall gefällt werden kann, in dieser Verbindung aber in Wasser unlöslich ist, wie viele basische salpetersaure Salze, so kann man die Verbindung mit vielem Wasser mengen, und durch das Gemenge einen Strom von Schwefelwasserstoffgas leiten, bis von diesem Gase nichts mehr absorbirt wird. Am besten ist es, das Mengen in einer Flasche zu bewerkstelligen, deren Mündung mit einem Glasstöpsel verschlossen werden kann. Hat man längere Zeit durch das Gemenge Schwefelwasserstoffgas geleitet, und riecht es nach Entfernung des Entbindungsapparates danach, so verschliefst man die Flasche und schüttelt sie anhaltend; hierdurch werden noch die Theile der Verbindung zersetzt, welche der Einwirkung des Gases entgangen waren. Riecht nun die Flüssigkeit, nach Oeffnung der Flasche, noch nach Schwefelwasserstoffgas, so ist die Zersetzung vollständig geschehen; ist dies nicht der Fall, so mufs man von Neuem etwas Schwefelwasserstoffgas hindurch leiten. — Die vom Schwefelmetall abfiltrirte Flüssigkeit, welche die Salpetersäure enthält, behandelt man dann auf dieselbe Weise, wie es kurz vorher bei der Zersetzung solcher salpetersaurer Salze, die in Wasser auflöslich sind, gezeigt worden ist.

Eben so gut kann man diese in Wasser unlöslichen salpetersauren Salze auf folgende Weise, die von Mitscherlich d. j. (Poggendorff's Ann., Bd. IX. S. 403) zuerst angegeben worden ist, untersuchen: Man übergiefst eine gewogene Menge des zu untersuchenden Salzes mit einer Auflösung von Schwefelbaryum, und läfst sie damit einige Zeit hindurch in einer Flasche, die verschlossen werden kann, digeriren. Hierauf bringt man das entstandene Schwefelmetall auf ein Filtrum, und leitet durch die hiervon abfiltrirte Flüssigkeit, welche salpetersaure Baryterde und überschüssig hinzugesetztes Schwefelbaryum enthält, einen Strom von Kohlensäuregas, wodurch das Schwefelbaryum, unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff-

gas, in kohlensaure Baryterde verwandelt wird. Diese Zersetzung geschieht indessen sehr langsam und erfordert oft ein Durchströmen des Kohlensäuregases von mehr als 24 Stunden. Es ist gut, das Ganze nachher bis zur Trocknifs abzudampfen und den trocknen Rückstand mit Wasser zu behandeln, wodurch nur die salpetersaure Baryterde aufgelöst wird; man bestimmt die Menge derselben dann auf die Weise, welche oben angegeben worden ist.

Bei dieser Methode sowohl, als auch bei der vorhergehenden, ist es nöthig, dafs die in Wasser unlösliche salpetersaure Verbindung vor dem Wägen fein gepulvert wird, weil sonst Theile derselben leicht der Einwirkung des Schwefelwasserstoffgases oder des Schwefelbaryums entgehen können.

Enthält das zu untersuchende salpetersaure Salz ein Metalloxyd, welches sich aus einer neutralen Auflösung nicht durch Schwefelwasserstoffgas, sondern nur durch die auflöslichen Schwefelverbindungen der Metalle der Alkalien und Erden vollständig als Schwefelmetall fällen läfst, wie die Oxyde des Mangans, Eisens, Zinks und Kobalts, so wird die Auflösung, oder wenn das Salz unlöslich ist, eine abgewogene Menge des fein gepulverten Salzes mit einer Auflösung von Schwefelbaryum auf die Weise behandelt, wie es so eben beschrieben worden ist.

Hat man eine in Wasser lösliche Verbindung der Salpetersäure zu untersuchen, deren Base sich durch Baryterdehydrat vollständig aus der Auflösung fällen läfst, wie dies bei den meisten Metalloxyden der Fall ist, so ist der Gang der Untersuchung, um die Menge der Salpetersäure zu finden, einfacher. Man digerirt dann eine abgewogene Menge des Salzes mit einem Ueberschufs einer Auflösung von Baryterdehydrat, und kocht sie später damit auf. Hierauf dampft man das Ganze vorsichtig langsam bis zur Trocknifs ab, und behandelt die trok-

stoffgas vollständig als Schwefelmetall gefäll
in dieser Verbindung aber in Wasser
viele basische salpetersaure Salze, so
bindung mit vielem Wasser mengen
menge einen Strom von Schwefelw
von diesem Gase nichts mehr abs
ist es, das Mengen in einer Fl ... säure,
deren Mündung mit einem Gl ... en Baryt
den kann. Hat man länge ... zu berechn
Schwefelwasserstoffgas gele ... et man darauf
fernung des Entbindungsa ... ne Auflösung von
man die Flasche und s ... n die Salpetersäure
werden noch die Theil
der Einwirkung des G ... gebenen Methoden läfst
die Flüssigkeit, nach ... uren Verbindungen nicht
Schwefelwasserstoff ... ndern auch die der Salpeter
geschehen; ist dies ... Enthalten diese dann noch
etwas Schwefelw ... o läfst sich die Menge desselb
Schwefelmetall ... den.
tersäure enthäl ... igen salpetersauren Verbindunge
wie es kurz ... Salpetersäure nicht unmittelbar b
saurer Salze ... durch den Verlust gefunden werden
den ist. ... den Verbindungen der Salpetersä

Eben ... der Fall; man mufs diese durch S
salpeters ... ren, und aus der Menge des erhaltene
scherl ... Alkali's die Quantität des Alkali's, un
zuerst ... nächst die der Salpetersäure bestimmen.
eine ... finden sich indessen in einer Auflösung
eine ... Salze mit alkalischer Base, und will man
ein ... die Menge der Salpetersäure bestim
we ... dies auf folgende Weise geschehen: Man
d ... Auflösung Schwefelsäure, und destillirt bei
h ... das Ganze in einer Retorte bis zur Trock
... wird in einer Vorlage aufgefangen, in
... eine Auflösung von Baryterdehydrat befinde
... Sorge tragen, dafs während der Destillatio

Säure verloren geht. Hierauf
in der Vorlage langsam
trockene Masse mit
Baryterde auf-
ngelöst zurück-
nsauren Baryterde
rückbleiben, wenn
säure in die Vorlage
ung der salpetersauren
Menge der Salpetersäure
oben angeführte Weise. —
. sich mit vielem Vortheile bei
nung der Salpetersäure in Brun-
salpetersaure Salze enthalten, be-

erbindungen der Salpetersäure können
eise, vermittelst Kupferoxyds, untersucht
man organische stickstoffhaltige Substanzen
n pflegt. Hiervon wird weiter unten, im fol-
bschnitte, die Rede sein.

stimmung der salpetrichten Säure. — Die
dungen der salpetrichten Säure werden am besten
Weise untersucht, dafs man in ihnen die Menge
se bestimmt, und die der Säure aus dem Verluste
Man kann die salpetrichtsauren Verbindungen durch
elsäure zerlegen, und aus dem Gewichte des erhal-
schwefelsauren Salzes die Zusammensetzung berech-
benfalls kann man auch die salpetrichte Säure durch
darin zerstören, und dann die Menge der zurück-
nden Base bestimmen. Bei diesen Methoden ist es
schwer, die Menge des Krystallisationswassers in
rbindung zu finden.

ie Menge der salpetrichten Säure in einer Verbin-
kann indessen nicht blofs nach Bestimmung der Ba-
s dem Verluste gefunden werden, sondern auch noch
Weise, dafs man die salpetrichte Säure in Salpe-

kene Masse mit Wasser, wodurch nur salpetersaure Baryterde aufgelöst wird, während kohlensaure Baryterde und die durch die Baryterde gefällte Base ungelöst zurückbleiben.

Die Auflösungen der salpetersauren Verbindungen der Baryterde und Strontianerde zersetzt man, wenn sie untersucht werden sollen, zuerst mit Schwefelsäure, um aus der Menge der erhaltenen schwefelsauren Baryterde oder Strontianerde die Menge der Base zu berechnen. Aus der abfiltrirten Flüssigkeit scheidet man darauf die überschüssige Schwefelsäure durch eine Auflösung von Baryterdehydrat, und bestimmt dann die Salpetersäure auf die mehrmals erwähnte Weise.

Nach den bis jetzt angegebenen Methoden läfst sich in den meisten salpetersauren Verbindungen nicht nur die Menge der Base, sondern auch die der Salpetersäure unmittelbar bestimmen. Enthalten diese dann noch Krystallisationswasser, so läfst sich die Menge desselben aus dem Verluste finden.

Nur in einigen salpetersauren Verbindungen kann der Gehalt an Salpetersäure nicht unmittelbar bestimmt. sondern nur durch den Verlust gefunden werden. Dies ist z. B. bei den Verbindungen der Salpetersäure mit den Alkalien der Fall; man mufs diese durch Schwefelsäure zersetzen. und aus der Menge des erhaltenen schwefelsauren Alkali's die Quantität des Alkali's, und durch den Verlust die der Salpetersäure bestimmen.

Befinden sich indessen in einer Auflösung salpetersaure Salze mit alkalischer Base, und will man mit Genauigkeit die Menge der Salpetersäure bestimmen, so kann dies auf folgende Weise geschehen: Man setzt zu der Auflösung Schwefelsäure, und destillirt bei mäfsiger Hitze das Ganze in einer Retorte bis zur Trocknifs: das Destillat wird in einer Vorlage aufgefangen, in welcher sich eine Auflösung von Baryterdehydrat befindet. Man mufs Sorge tragen, dafs während der Destillation nichts

von der überdestillirenden Säure verloren geht. Hierauf verdampft man die Flüssigkeit in der Vorlage langsam bis zur Trocknifs, und übergiefst die trockene Masse mit Wasser; hierdurch wird die salpetersaure Baryterde aufgelöst, während kohlensaure Baryterde ungelöst zurückbleibt. Es kann auch neben der kohlensauren Baryterde schwefelsaure Baryterde ungelöst zurückbleiben, wenn während der Destillation Schwefelsäure in die Vorlage übergegangen ist. In der Auflösung der salpetersauren Baryterde bestimmt man die Menge der Salpetersäure durch Schwefelsäure auf die oben angeführte Weise. — Dieser Methode kann man sich mit vielem Vortheile bei der quantitativen Bestimmung der Salpetersäure in Brunnenwassern, welche salpetersaure Salze enthalten, bedienen.

Die festen Verbindungen der Salpetersäure können auf ähnliche Weise, vermittelst Kupferoxyds, untersucht werden, wie man organische stickstoffhaltige Substanzen zu analysiren pflegt. Hiervon wird weiter unten, im folgenden Abschnitte, die Rede sein.

Bestimmung der salpetrichten Säure. — Die Verbindungen der salpetrichten Säure werden am besten auf die Weise untersucht, dafs man in ihnen die Menge der Base bestimmt, und die der Säure aus dem Verluste findet. Man kann die salpetrichtsauren Verbindungen durch Schwefelsäure zerlegen, und aus dem Gewichte des erhaltenen schwefelsauren Salzes die Zusammensetzung berechnen; ebenfalls kann man auch die salpetrichte Säure durch Glühen darin zerstören, und dann die Menge der zurückbleibenden Base bestimmen. Bei diesen Methoden ist es jedoch schwer, die Menge des Krystallisationswassers in der Verbindung zu finden.

Die Menge der salpetrichten Säure in einer Verbindung kann indessen nicht blofs nach Bestimmung der Basen aus dem Verluste gefunden werden, sondern auch noch auf die Weise, dafs man die salpetrichte Säure in Salpe-

tersäure verwandelt, diese dann bestimmt, und daraus die Menge der salpetrichten Säure berechnet. Dies geschieht am besten, wenn man auf eine gewogene Menge der Verbindung der salpetrichten Säure Hydrat von Baryumsuperoxyd und Wasser bringt. Digerirt man das Ganze, so wird die salpetrichte Säure in Salpetersäure verwandelt; der Ueberschuſs des Superoxyds wird durch Kochen unter Sauerstoffgasentwickelung zersetzt und bildet dann Baryterdehydrat. Man bestimmt darauf die Menge der salpetersauren Baryterde auf die Weise, wie es oben, S. 580., gezeigt wurde.

Statt des Baryumsuperoxyds könnte man auch rothes oder braunes Bleisuperoxyd anwenden, um die salpetrichte Säure in Salpetersäure zu verwandeln. Da indessen die Salpetersäure mit dem Bleioxyd unlösliche basische Salze bildet, so kann das salpetersaure Bleioxyd nicht gut vom überschüssigen Bleisuperoxyd getrennt werden.

Wie die festen salpetersauren Verbindungen können auch die salpetrichtsauren vermittelst Kupferoxyds untersucht werden.

Alle Oxydationsstufen des Stickstoffs können vollständig zersetzt werden, wenn man die Dämpfe derselben über rothglühendes Kupfer oder Eisen leitet. Diese Methode wandte zuerst Dulong (*Annales de Chimie et de Physique, T. II. pag.* 319.) bei der Untersuchung der wasserfreien salpetrichten Säure an. Er bediente sich einer Porcellanröhre, worin er eine gewogene Menge von gut gereinigtem Kupfer- oder Eisendraht in einem groſsen Ueberschusse legte. Beide Enden der Porcellanröhre waren mit Korken versehen, durch welche eine Glasröhre ging. Die eine dieser Glasröhren diente dazu, das Gas hinzuzuleiten, und die andere dazu, das Gas nach der Zersetzung abzuleiten, um das Volum desselben zu messen. Das abgeleitete Gas wurde noch durch eine Glasröhre geleitet, die mit Chlorcalcium angefüllt war, um es

bei der Bestimmung des Volums stets frei von aller Feuchtigkeit zu haben. Den Theil der Porcellanröhre, in welchem der Metalldraht lag, erhitzte man nun bis zum Rothglühen, und leitete darauf das Gas dadurch. Es bildete sich dann Eisen- oder Kupferoxyd und Stickstoffgas; man bestimmte nach Beendigung des Versuches das Gewicht des entstandenen Eisen- oder Kupferoxyds, indem man den Draht nach dem Versuche wog; man maſs ferner das Volum des aufgefangenen Stickstoffgases. Enthält die Verbindung Wasser, so wird dies zum Theil durch das Chlorcalcium absorbirt, zum Theil aber, wenn Eisendraht angewandt wurde, zersetzt; das Stickstoffgas enthält dann Wasserstoffgas.

Die Gemenge des Stickstoffgases mit anderen Gasarten werden auf eine andere Weise untersucht; es ist indessen besser, hiervon erst in dem folgenden Abschnitte, im Zusammenhange mit der Analyse anderer Gasarten, zu reden. Auch wird es zweckmäſsiger sein, dort erst zu zeigen, wie man Gemenge aus Sauerstoffgas und Stickstoffgas, z. B. die atmosphärische Luft, zu untersuchen hat.

Trennung des Stickstoffs vom Phosphor. — Die Verbindung des Phosphors mit Stickstoff, welche beim Ausschluſs der Luft nicht flüchtig und unschmelzbar ist, und den stärksten Reagentien widersteht, wird auf die Weise quantitativ zerlegt, daſs man eine gewogene Menge davon mit einer gewogenen Menge von frisch ausgeglühtem Bleioxyd mengt, und das Gemenge mit Salpetersäure übergieſst. Das Ganze wird bis zur Trockniſs abgedampft, und die trockene Masse mit Vorsicht so lange geglüht, bis alles salpetersaure Bleioxyd vollständig zerstört worden ist. Es bleibt dann an Bleioxyd gebundene Phosphorsäure zurück, deren Menge man durch den Gewichtsüberschuſs bestimmt, den das Bleioxyd erhalten hat. Aus der Menge der Phosphorsäure berechnet man den Phosphorgehalt der Verbindung. — Den Stickstoffgehalt findet man durch den Verlust. Ihn auf andere Weise zu be-

stimmen, ist mit den gröfsten Schwierigkeiten verbunden und gelingt nur unvollkommen.

Trennung des Stickstoffs vom Chlor und Jod. — Die Verbindungen des Stickstoffs mit Chlor und Jod lassen sich wegen ihrer leichten Zersetzbarkeit schwer mit Genauigkeit und nicht ohne Gefahr untersuchen. Da sie sich bei höherer Temperatur in ihre Elemente zersetzen, so könnte man wohl auf diese Weise das Verhältnifs derselben bestimmen; doch lassen sich die Producte der Zersetzung nicht sehr genau sammeln, weil diese von einer starken Explosion begleitet ist. Bringt man diese Verbindungen mit Kupfer und Wasser zusammen, so erhält man Verbindungen von Kupfer mit Chlor oder Jod, während Stickstoffgas frei wird. In diesen entstandenen Verbindungen kann nun die Menge des Chlors oder Jods mit Genauigkeit bestimmt werden; das sich entwickelnde Stickstoffgas wird aufgefangen und dem Volum nach bestimmt.

Trennung des Stickstoffs von der Kohle, Analyse der Verbindungen des Cyans. — Sehr wichtig sind die Verbindungen der Kohle und des Stickstoffs, oder des Cyans, mit anderen Substanzen. Die Untersuchung derselben kann auf die Weise geschehen, dafs man die Menge des Metalles mit Genauigkeit bestimmt, und den Gehalt an Cyan durch den Verlust findet. Die meisten dieser Verbindungen lassen sich durch Chlorwasserstoffsäure, unter Entwickelung von Cyanwasserstoffsäure, in Chlormetalle verwandeln. Bestimmt man das Gewicht des erhaltenen Chlormetalles, so findet man leicht die Zusammensetzung des Cyanmetalles, wenn dieses kein Krystallisationswasser enthält.

Ist das Cyan mit Metallen verbunden, die sich durch Schwefelwasserstoffgas aus ihren Auflösungen vollständig als Schwefelmetalle fällen lassen, so kann man auch durch dieses Gas die Zersetzung bewirken, selbst wenn die Cyanverbindung in Wasser unlöslich ist. Man braucht

diese dann nur mit Wasser zu mengen, und durch das Gemenge einen Strom von Schwefelwasserstoffgas zu leiten; hierdurch wird das Metall in Schwefelmetall verwandelt, und kann seiner Menge nach bestimmt werden. In der vom Schwefelmetall abfiltrirten Flüssigkeit befindet sich dann Cyanwasserstoffsäure. Es ist indessen noch nicht untersucht worden, ob alle Metalle, welche durch Schwefelwasserstoff in Schwefelmetalle verwandelt werden können, diese Eigenschaft nicht verlieren, wenn sie mit Cyan zu einfachen Cyanmetallen verbunden sind. Beim Cyanquecksilber und Cyansilber ist dies nicht der Fall; sie können, ersteres auch in seiner wäfsrigen Auflösung, vollständig in Schwefelmetalle durch Schwefelwasserstoff zersetzt werden.

Will man indessen die Menge des Cyans unmittelbar bestimmen, so geschieht dies auf folgende Weise: Man mengt einen abgewogenen Theil der Cyanverbindung mit einer gehörigen Menge von Kupferoxyd, und glüht sie damit. Das Cyan wird dadurch in Kohlensäuregas und in Stickstoffgas verwandelt, und zwar so, dafs in dem entstandenen Gasgemenge zwei Volum des erstern auf ein Volum des letztern enthalten sind. Man kann dann leicht aus dem Volum des Gasgemenges die Menge des Cyans finden, welche in der Verbindung enthalten war. Doch ist es nöthig, dafs das Cyan nicht an ein Metall eines Alkali's oder einer alkalischen Erde gebunden sei. Alle Vorsichtsmaafsregeln, welche hierbei zu beobachten sind, um ein genaues Resultat zu erhalten, werden im folgenden Abschnitte umständlich angegeben werden, weshalb sie hier übergangen werden können.

Häufiger, als die einfachen Cyanmetalle, werden die Doppelcyanmetalle dargestellt, und von diesen am häufigsten die Verbindungen des Cyans mit Eisen und andern Cyanmetallen. Die Untersuchung dieser Verbindungen ist deshalb schwieriger, als die der einfachen

Cyanmetalle, weil sie der Zersetzung weit mehr als diese widerstehen. Sind in ihnen Metalle enthalten, die sich in andern Verbindungen durch Schwefelwasserstoffgas vollständig aus ihren Auflösungen als Schwefelmetalle fällen lassen, so wird in sehr vielen Fällen durch dieses Gas keine Zersetzung bewirkt. Es sind besonders, nach Rammelsberg, nur die Doppelverbindungen des Cyan-Cadmiums, -Quecksilbers und -Silbers mit andern Cyanmetallen, namentlich mit Cyan-Kalium und Cyan-Natrium, welche in ihren Auflösungen leicht und vollständig durch Schwefelwasserstoffgas oder Schwefelwasserstoff-Ammoniak als Schwefelmetalle gefällt werden, und diese Reagentien können daher zweckmäfsig bei der Analyse dieser Verbindungen angewandt werden. Dahingegen werden die Doppelverbindungen des Cyan-Eisens, -Nickels, -Kobalts, -Kupfers, -Mangans und -Zinks mit andern Cyanmetallen (Cyan-Kalium und -Natrium) in ihren Auflösungen entweder gar nicht, oder nach längerer Zeit und sehr unvollständig durch Schwefelwasserstoffgas oder Schwefelwasserstoff-Ammoniak als Schwefelmetalle niedergeschlagen.

Auch durch mehrere andere Reagentien, welche aus andern Auflösungen die genannten Metalle vollständig fällen, wie z. B. durch Auflösungen von Alkalien, werden dieselben, wenn sie mit Cyan zu Doppelcyanüren verbunden sind, nicht niedergeschlagen.

Zur Analyse dieser Doppelverbindungen wendet man am zweckmäfsigsten concentrirte Schwefelsäure an. Doch auch diese zersetzt dieselben erst dann, wenn sie erhitzt angewandt wird; bei niedriger Temperatur werden sie oft unzersetzt durch concentrirte Schwefelsäure aufgelöst. Ist die Zersetzung durch Schwefelsäure in der Hitze erfolgt, so wird die überschüssige Schwefelsäure durch starkes Erhitzen verjagt. Aus den erhaltenen schwefelsauren Oxyden kann die Zusammensetzung der Cyanverbindung berechnet werden.

Man

Man kann die Zerlegung dieser Doppelcyanverbin-
en wenigstens in manchen Fällen noch auf die Weise
rken, dafs man eine gewogene Menge davon, am be-
im gepulverten Zustande, mit rauchender Salpeter-
in einem Kolben übergiefst, und diesen, wenn die
Einwirkung vorüber ist, anhaltend erhitzt, und dann
rwasserstoffsäure hinzufügt. Die Metalle, die mit dem
verbunden sind, verwandeln sich in Oxyde. Es ist
g, die rauchende Salpetersäure oder das Königswas-
ehr lange mit der Cyanverbindung zu digeriren, um
vollständig zu zersetzen. Die Zersetzung geschieht
bei Anwendung von rauchender Salpetersäure ge-
lich unter Entwickelung von Cyanwasserstoffsäure.
den erhaltenen Oxyden bestimmt man die Menge
Metalle, und findet dann die des Cyans durch den
ist, wenn die Verbindung kein Krystallisationswas-
nthielt. Es ist indessen fast immer die Zersetzung
concentrirte Schwefelsäure der durch Salpetersäure
ziehen, weil letztere weit schwieriger und oft nur
llkommen zu bewerkstelligen ist.

Die Zersetzung der Cyanverbindungen kann auch in
hen Fällen durch Quecksilberoxyd geschehen. Kocht
die Auflösung einer solchen Verbindung, oder, wenn
in Wasser unlöslich ist, das Gemenge der gepul-
n Verbindung mit Wasser, mit einem Ueberschusse
Quecksilberoxyd, so oxydirt dieses die mit dem Cyan
ndenen Metalle, während das reducirte Quecksilber
mit dem Cyan zu Cyanquecksilber verbindet und auf-
t wird. Ist Eisencyanür oder Eisencyanid in der zur
rsuchung angewandten Verbindung, so wird das Ei-
in Eisenoxyd verwandelt und ausgeschieden; um es
ssen vollständig zu fällen, ist eine längere Digestion
wendig. Man filtrirt dies ab, und glüht es; hierbei
bt dann Eisenoxyd zurück, während sich der Ueber-
fs des Quecksilberoxyds, welches mit dem Eisenoxyd
engt war, verflüchtigt. Diese Art der Zerlegung scheint

indessen die zu sein, welche am wenigsten empfehlungswerth ist, weil durch Quecksilberoxyd keine vollständige Zersetzung bewirkt zu werden scheint. Enthält die Cyanverbindung Cyankalium, so wird, nach L. Gmelin (Schweigger's Jahrbuch, Bd. XXXIV. S. 331.), mit dem Eisenoxyd auch Kali niedergeschlagen, das durch Auswaschen nicht davon zu trennen ist.

Auch durch Glühen beim Zutritt der Luft kann die Zersetzung der Doppelcyanverbindungen bewirkt werden, doch ist dazu eine lange anhaltende Glühhitze erforderlich, besonders wenn in ihnen Cyankalium oder Cyannatrium enthalten ist. Man erhält dann die Metalle der Cyanverbindung als Oxyde, und scheidet diese von einander.

In manchen dieser Doppelcyanverbindungen können die Metalle durch Wasserstoffgas reducirt werden, nachdem das Cyan in ihnen durch Chlor zerstört worden ist. Rammelsberg hat die Doppelverbindungen des Goldes, Platins, Palladiums und Iridiums entweder mit Königswasser zur Trocknifs abgedampft, oder das trockene Salz in einem Strome von Chlorgas erhitzt, worauf in beiden Fällen die Reduction durch Wasserstoffgas geschah.

Will man die Menge des Cyans in dieser Verbindung unmittelbar bestimmen, so kann dies so wie bei den einfachen Cyanmetallen geschehen; man glüht eine gewogene Menge davon mit Kupferoxyd, und bestimmt aus dem erhaltenen Gasgemenge von zwei Volum Kohlensäuregas und ein Volum Stickstoffgas die Menge des Cyans in der Verbindung. Erhält man hierbei Wasser, so ist dies als Krystallisationswasser, oder als hygroscopisches Wasser in der Verbindung enthalten gewesen.

Die Menge des Krystallisationswassers in diesen Verbindungen läfst sich in vielen Fällen sehr leicht dadurch bestimmen, dafs man sie gelinde erhitzt, und aus dem hierdurch entstehenden Gewichtsverlust den Wassergehalt bestimmt. Die Verbindungen des Eisencyanürs mit Cyan-

kalium und Cyannatrium verlieren schon an einem warmen Orte, oder, wenn sie unter die Glocke der Luftpumpe neben Schwefelsäure gestellt werden, ihr Krystallisationswasser gänzlich; die Verbindungen des Eisencyanürs hingegen mit Cyanbaryum und Cyancalcium behalten einen kleinen Theil davon hartnäckig, und die Menge desselben kann nur bei der Zersetzung der Verbindungen mit Kupferoxyd bestimmt werden.

Was die Verbindungen des Cyans mit dem Sauerstoff betrifft, und die Verbindungen, welche die verschiedenen Arten der Cyansäuren mit Basen bilden, so werden auch diese am genauesten untersucht, wenn in ihnen die Menge der Base bestimmt wird. Will man die Menge des Cyans in den Säuren unmittelbar finden, so mufs eine gewogene Menge des Salzes, in welcher die Menge der Base, und daher auch die der Säure bekannt ist, mit Kupferoxyd geglüht werden. Hierbei mufs man ein Gasgemenge von zwei Volumen Kohlensäuregas und einem Volum Stickstoffgas erhalten; aus dem Volum desselben bestimmt man die Menge des Cyans. Um die Menge der Base in den cyansauren Salzen zu finden, kann man sich aufser den bei den Cyanüren angeführten Methoden, nach Wöhler (Poggendorff's Annal., Bd. I. S. 117.), noch anderer bedienen. Man leitet über eine gewogene Menge des Salzes trockenes Chlorwasserstoffgas, während diese durch eine Spirituslampe erhitzt wird. Der Apparat, den man hierzu anwenden kann, ist der, welcher S. 116. abgebildet ist. Es bildet sich dabei eine grofse Menge Kohlensäuregas und Chlorwasserstoff-Ammoniak, welches die Mündung der Röhre verstopfen kann, wenn diese etwas enge ist. Man treibt das Chlorwasserstoff-Ammoniak durch Erhitzung fort, und wägt nach dem Erkalten des Apparats die Menge des erhaltenen Chlormetalles, woraus sich die Quantität der Base ergiebt.

Da die Cyansäure in ihren in Wasser auflöslichen Verbindungen leicht in Ammoniak und Kohlensäure zer-

fällt, und die Basen dadurch in kohlensaure Salze verwandelt werden, so kann man, nach Wöhler, auch diese Eigenschaft bei der Untersuchung derselben benutzen. Es wird das Salz im Platintiegel angefeuchtet, gelinde eingetrocknet und geglüht; man wiederholt dies noch einmal, und erhält dann, unter Entwickelung von Ammoniak, die Base des cyansauren Salzes an Kohlensäure gebunden, wenn sie nicht in der Glühhitze ihre Kohlensäure verliert.

Man kann auch die im Wasser aufgelösten und die in Wasser unlöslichen cyansauren Salze durch Chlorwasserstoffsäure zersetzen, das Ganze bis zur Trocknifs abdunsten, und den Rückstand glühen, um aus der Menge des erhaltenen Chlormetalles die Zusammensetzung des Salzes zu berechnen. Die Basen, die mit der Cyansäure verbunden sind, würden sich übrigens auch nach den im Vorhergehenden angeführten Methoden aus den in Wasser aufgelösten Salzen abscheiden lassen. Die in Wasser unlöslichen cyansauren Verbindungen braucht man nur durch eine Säure aufzulösen, um in der Auflösung die Basen quantitativ zu bestimmen.

## LIII. Wasserstoff.

Bestimmung des Wassers. — Die Verbindung des Wasserstoffs und Sauerstoffs, das Wasser, ist ein so aufserordentlich weit verbreiteter Körper, dafs dadurch die quantitative Bestimmung desselben von der gröfsten Wichtigkeit wird. Die Bestimmung desselben geschieht auf verschiedene Weise; sie richtet sich nach der Natur der Körper, mit denen das Wasser verbunden ist.

Jeder pulverförmige Körper zieht Feuchtigkeit aus der Luft an, und nimmt dadurch an Gewicht zu. Das Wägen pulverförmiger Niederschläge nach dem Glühen ist daher mit einer kleinen Unsicherheit verknüpft. Einige Körper, wie z. B. Kieselsäure, Kupferoxyd u. s. w.,

ziehen leichter und schneller Feuchtigkeit als andere an. Um einen Körper, so gut wie möglich von dieser Feuchtigkeit befreit, nach dem Glühen abzuwägen, wird er in einem Platintiegel mit aufgesetztem Deckel erhitzt, worauf man den Tiegel in eine kleine Schale bringt, die mit concentrirter Schwefelsäure umgeben ist, eine Glocke oder ein Becherglas darüber setzt, und ihn darin erkalten läfst. Nach dem völligen Erkalten wird er so schnell wie möglich gewogen.

Niederschläge, welche geschmolzen werden, wie z. B. Chlorsilber, ziehen nach dem Schmelzen nicht im geringsten Feuchtigkeit an, und vermehren auch durch langes Stehen sich nicht im Gewicht.

Die gewöhnlichste Art, das Wasser in den meisten unorganischen Substanzen zu bestimmen, in denen dasselbe als wesentlicher Bestandtheil enthalten ist, ist die, dafs man eine gewogene Menge derselben in einem Platintiegel glüht, wodurch das Wasser verflüchtigt wird; nach dem Erkalten wägt man den Rückstand, und findet durch den Gewichtsverlust den Wassergehalt. Diese Methode ist dann anwendbar, wenn die mit dem Wasser verbundene Substanz durch Glühen auf keine andere Weise verändert wird, als dafs sie ihr Wasser verliert.

Auf diese Weise wird der Gehalt an Krystallisationswasser in sehr vielen Salzen bestimmt. Man erwärmt den Platintiegel, in welchem das Salz abgewogen worden ist, sehr langsam und mit aufgelegtem Deckel. Je mehr Krystallisationswasser im Salze enthalten ist, um so langsamer mufs die Erwärmung geschehen, damit durch Sprützen kein Verlust verursacht werden kann. Ist der Wassergehalt hingegen so grofs, dafs bei einer nicht starken Erhitzung das Salz schmilzt, wie dies z. B. der Fall bei mehreren Natronsalzen ist, so mufs das Salz im Platintiegel erst längere Zeit höchst gelinde erhitzt werden, damit es nicht in's Schmelzen kommt; wenn es auf diese Weise den gröfsten Theil seines Wassers verloren hat,

erhitzt man es nach und nach stärker, glüht es endlich und wägt den Tiegel.

Wird das trockene Salz im Platintiegel durch die Hitze, welche eine Spirituslampe mit doppeltem Luftzuge hervorbringt, nicht zersetzt, so glüht man es über der Spirituslampe im Platintiegel so stark wie möglich, da in manchen Salzen kleine Antheile von Wasser hartnäckig zurückbleiben, wie z. B. im arseniksauren und phosphorsauren Natron. Oft indessen erleiden die Salze durch das Glühen, wenn es zu lange anhält, eine theilweise Zersetzung, wie z. B. viele Salze, die aus Schwefelsäure und einem Metalloxyd bestehen; in diesem Falle darf die Hitze nur bis zu schwachem Rothglühen gesteigert werden.

Es können indessen mehrere Salze, wenn man sie im Platintiegel auch bei darauf gelegtem Deckel glüht, während sie ihr Wasser verlieren, durch den Sauerstoffgehalt oder den Kohlensäuregehalt der atmosphärischen Luft höher oxydirt oder mit Kohlensäure verbunden werden. Das erstere ist der Fall, wenn z. B. Eisenoxydulsalze, welche Wasser enthalten, auf die angeführte Weise behandelt werden; das letztere findet oft bei mehreren basischen Salzen statt. Wenn aus diesen das Wasser verjagt werden soll, legt man sie in eine kleine Retorte, um sie während des Glühens gegen den Zutritt der atmosphärischen Luft zu schützen.

Hierbei verfährt man auf folgende Weise: Man bläst zuerst an eine Glasröhre eine Glaskugel, so dafs dadurch ein kleiner Kolben entsteht. Es ist nöthig, dafs eine Röhre von starkem Glase hierzu genommen wird, damit das Glas der Glaskugel nicht bei der ersten Einwirkung der Hitze erweicht. Wenn der Kolben gewogen worden ist, legt man so viel von der wasserhaltigen Substanz hinein, wie man zur Untersuchung anwenden will, und reinigt die Glasröhre von allen anhängenden Theilen der Substanz durch die Fahne einer Feder; darauf bestimmt

man von Neuem das Gewicht derselben, und erfährt so die Menge der Substanz, die zum Versuche verwandt wird. Wenn dies geschehen ist, zieht man die Röhre des Glaskolbens, ungefähr einen halben Zoll von der Kugel, zu einer Spitze aus, und biegt sie zugleich, so dafs dadurch eine kleine Retorte entsteht; diese wird wieder gewogen. Man bringt nun die Kugel der Retorte nach und nach zum Glühen, und verstärkt die Hitze so sehr, wie es das Glas nur ertragen kann; durch die Flamme einer kleineren Spirituslampe wird das Wasser aus dem Halse der Retorte vollständig fortgetrieben. Wenn sich in dem Halse keine neue Wasserdämpfe verdichten, wird schnell, während man fortfährt die Kugel der Retorte zu glühen, die Spitze des Halses durch die Flamme einer kleinen Spirituslampe zugeschmolzen; dies mufs jedoch so geschehen, dafs vom Glase nichts verloren geht. Hierauf läfst man das Ganze vollständig erkalten; man feilt dann die Spitze sorgfältig ab, und wägt die Retorte mit der Spitze. Der Gewichtsverlust zeigt die Menge des Wassers in der Substanz an. — Da man die Verbindung beim Ausschlusse der atmosphärischen Luft hat erkalten lassen, so kann sie sich nicht höher oxydirt oder Kohlensäure angezogen haben. Da aber die Spitze der Retorte während des Glühens zugeschmolzen wurde, so ist die darin eingeschlossene Luft sehr verdünnt; würde man daher die Spitze nicht abfeilen, so würde man einen gröfseren Gewichtsverlust bekommen, und also auch einen gröfseren Wassergehalt finden, als in der Substanz wirklich enthalten ist. Es ist daher nöthig, dafs man die Retorte sich mit Luft füllen läfst, von welcher die Substanz nach dem völligen Erkalten in den meisten Fällen nicht verändert wird.

Will man den Wassergehalt durch unmittelbare Wägung nicht nur bei den so eben angeführten Substanzen, sondern überhaupt bei allen bestimmen, bei denen er durch Erhitzung ausgetrieben werden kann, so

sene Wasser unter Decrepitation, wenn sie erhitzt werden. Dies sind indessen nur solche Salze, die entweder nur wenig Krystallisationswasser enthalten, wie z. B. zweifach kohlensaures Kali, oder deren Krystallisationswasser mit zur Existenz der Verbindung gehört, weshalb sie auch, wenn dies durch Erhitzen verjagt wird, eine Zersetzung erleiden, wie z. B. unterphosphorichtsaure Kalkerde.

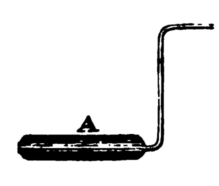
Viele Salze, welche Krystallisationswasser enthalten, werden selbst schon beim anfangenden Glühen zersetzt, so dafs in ihnen der Wassergehalt nicht durch den Gewichtsverlust gefunden werden kann, den sie beim starken Erhitzen erleiden. Einige von diesen Salzen, z. B. die salpetersauren Salze, können indessen gänzlich von ihrem Wassergehalte befreit werden, wenn man sie nur so stark erhitzt, dafs die Hitze nicht bis zum Glühen geht; die Säure wird in den meisten Fällen bei einer solchen Hitze nicht zerstört.

Andere Salze hingegen, besonders die, in welchen die Basen an organische Säuren gebunden sind, können nicht so stark erhitzt werden, ohne sich dabei zu zersetzen. Man mufs diese im fein geriebenen Zustande unter die Glocke der Luftpumpe neben Schwefelsäure stellen und die Luft auspumpen; wenn sie längere Zeit darunter gestanden haben, nimmt man das Gewicht derselben und bestimmt durch den Gewichtsverlust die Menge Wasser, die sie verloren haben. Darauf stellt man sie zum zweiten Male unter die Glocke der Luftpumpe, und läfst sie wiederum längere Zeit im luftverdünnten Raume neben Schwefelsäure stehen. Hierauf wägt man sie zum zweiten Male. Stimmt das Gewicht der ersten Wägung mit dem der zweiten überein, so hatte sich schon beim ersten Austrocknen der ganze Wassergehalt des Salzes verflüchtigt. Stimmen hingegen beide Wägungen nicht überein, so wird das Salz zum dritten Male in den luftverdünnten Raum neben Schwefelsäure gestellt, und dies mufs so oft wiederholt werden, bis die beiden zuletzt

stellten Wägungen nach vorher erfolgtem Trockübereinstimmen. Der Gewichtsverlust besteht nun Wasser.

Manche dieser Salze behalten jedoch ihr Krystallisawasser, oder doch einen Theil davon so hartnäckig, es auf diese Weise nicht davon getrennt werden . In vielen Fällen kann man dann die Menge des tallisationswassers auf folgende Weise bestimmen: legt eine gewogene Menge des Salzes im fein genen Zustand in ein Gefäfs, und setzt dies in eine e, die mit warmem Sande angefüllt ist. Die Temur des Sandes mufs indessen nicht so hoch sein, dafs Salz dadurch zersetzt wird. Die Schale stellt man neben Schwefelsäure unter die Glocke der Luftpe, und pumpt die Luft schnell aus. Nach einiger bestimmt man das Gewicht des Salzes, und bringt if dieselbe Weise wieder unter die Glocke der Luftpe; wenn es hier einige Zeit gestanden hat, wird es Neuem gewogen. Man wiederholt dies so oft, bis die en zuletzt angestellten Wägungen übereinstimmen.

Oft kann man das Wasser aus Substanzen nur durch anhaltende Hitze austreiben, welche indessen, we- bei unorganischen, als besonders bei organischen tanzen, nicht zu sehr erhöht werden darf. Wenn Substanzen dabei eine grofse Neigung besitzen, während des Wägens Wasser wieder anzuziehen, so bedient sich am besten folgenden Apparats, der von Lie- (Poggendorff's Annalen, Bd. XXVI. S. 679.) anben ist: Das Rohr *A* ist zur Aufnahme des gepulverten Körpers bestimmt. Es ist zuerst leer, und dann mit dem zu untersuchenden Körper gewogen worden. Durch Korke wird es auf der einen Seite mit einer Glasröhre *C*, und auf der andern Seite mit einer mit Chlorcalcium gefüll-



ten Röhre *D* vereinigt, welche mit einem grofsen
Wasser angefüllten Gefäfse verbunden ist, dessen W




ser durch einen Heber *E* abgelassen werden kann.
bringt das Rohr *A* in das eiserne Gefäfs *B* in ein
von Wasser oder einer concentrirten Auflösung von C
calcium, dessen Temperatur von 50 bis 125° erhitzt
den kann, oder auch in ein Sandbad, dem man eine
weit höhere Temperatur geben kann. Wenn man
Wasser durch den Heber *E* entfernt, so erneut sich
Luft in dem Apparate *A*. Durch diese erneute
verbunden mit der hohen Temperatur, gelingt es sch
die zu untersuchende Substanz von allem Wasser zu
freien, besonders wenn man an der Röhre *C* eine
Chlorcalcium gefüllte Glasröhre anbringt. — Statt
Gefäfses mit Wasser kann man eine kleine Luftpu
anbringen.

Man kann auch statt der Glasflasche sich irgen
nes andern geräumigen Gefäfses aus Blech oder Glas
dienen, welches auf dieselbe Weise, wie in der Z
nung, mit dem Rohre verbunden ist, und aus wel
das Wasser durch einen Hahn abgelassen werden k
Den Ausflufs des Wassers kann man durch das we
oder minder weitere Oeffnen des Hahns reguliren.

Die Bestimmung des Krystallisationswassers in
chen Salzen, in denen es zur Existenz der Verbind
gehört, und die beim Erhitzen zersetzt werden, ehe
das Wasser verlieren, ist mit vielen Schwierigkeiten

bunden. Gewöhnlich bestimmt man dann die Menge des Wassers aus den Producten der Zersetzung. Es lassen sich hierzu keine allgemeine Regeln geben, denn die Methoden, die man dann anwenden mufs, müssen sich nach der Natur der Bestandtheile des Salzes richten. Salze dieser Art sind z. B. alle phosphorichtsauren und unterphosphorichtsauren Salze. Wie man in diesen den Gehalt an Wasser bestimmen mufs, ist schon früher, S. 422., gezeigt worden.

In vielen andern Salzen, welche Wasser enthalten, welches zur Existenz der Verbindung gehört, kann man die Menge desselben bestimmen, indem man eine gewogene Menge des Salzes auf die Weise, wie es weiter unten gezeigt werden soll, mit einem Uebermaafse von Kupferoxyd glüht, und das dabei erhaltene Wasser bestimmt. Enthält die Verbindung aufser Wasser noch Wasserstoff, so ist die ganze Menge desselben in Wasser verwandelt worden; diese Menge mufs von der ganzen Menge des Wassers abgezogen werden.

Aufser den Salzen enthalten noch die meisten Säuren Wasser; mit diesen ist es aber in den meisten Fällen so fest verbunden, dafs es durch eine Hitze, bei welcher es sich sonst mit Leichtigkeit verflüchtigt, nicht davon getrennt werden kann. Es vertritt in diesen wasserhaltigen Säuren das Wasser die Stelle einer Base, und enthält auch in den meisten Fällen dieselbe Menge Sauerstoff, wie die Base, mit welcher die Säure ein neutrales Salz bildet. Man sättigt daher, um die Quantität des Wassers zu bestimmen, eine gewogene Menge der wasserhaltigen Säure mit einer Base, die damit ein wasserfreies Salz bildet; die Base verbindet sich dann mit der Säure und trennt das Wasser davon. Hierauf bestimmt man das Gewicht des erhaltenen wasserfreien Salzes; wenn nun die Menge der hinzugesetzten Base bekannt ist, so hat man nur nöthig, um den Gehalt an Wasser in der angewandten Säure zu finden, von dem gemein-

schaftlichen Gewicht der Base und der wasserhaltigen Säure das des erhaltenen wasserfreien Salzes abzuziehen.

Als Base bedient man sich bei dieser Methode, in fast allen Fällen, am besten des frisch ausgeglühten Bleioxyds; es eignet sich dies besser als Erden und Alkalien hierzu, weil es nicht schnell Kohlensäure anzieht. Die abgewogene Menge der wasserhaltigen Säure löst man in Wasser auf und setzt Bleioxyd im Uebermaafse hinzu; man dampft dann Alles bis zur Trocknifs ab, und glüht den Rückstand, wenn dies geschehen kann, ohne die Säure im Bleisalze zu zerstören. Wird die Säure durch Glühen zerstört, so mufs man den Rückstand längere Zeit an einem warmen Ort erwärmen, damit sich alles Wasser daraus verflüchtigt. Was nun dieses geglühte oder getrocknete Bleisalz mit Ueberschufs an Bleioxyd weniger wiegt, als die angewandte wasserhaltige Säure und das angewandte Bleioxyd, besteht im Wasser der Säure.

Bildet die wasserhaltige Säure mit einer Base eine ganz unlösliche wasserfreie neutrale Verbindung, so braucht man blofs die Auflösung einer gewogenen Menge der wasserhaltigen Säure im Wasser mit einer Auflösung eines Salzes dieser Base zu vermischen, um aus dem erhaltenen unlöslichen neutralen Salze die Menge des Wassers in der Säure zu finden. Es läfst sich indessen nur in den verschiedenen Verbindungen der Schwefelsäure mit dem Wasser auf diese Weise der Wassergehalt bestimmen. Man löst eine gewogene Menge der wasserhaltigen Säure in vielem Wasser auf, und setzt zu der Auflösung eine Auflösung von Chlorbaryum. Aus der Menge der erhaltenen schwefelsauren Baryterde berechnet man den Gehalt an Schwefelsäure, und findet dann leicht die Menge Wasser, die früher damit verbunden war.

Es verbinden sich zwar noch andere Säuren, z. B. Phosphorsäure, Arseniksäure u. s. w., mit Basen zu in Wasser unlöslichen Salzen, doch kann in ihnen der Was-

halt auf diese Weise nicht gefunden werden; denn Säuren bilden mit einer Base mehrere in Wasser liche Salze, von denen die neutrale Verbindung nicht sondern sehr oft mit basischen Verbindungen ge- niederfällt, wenn auch die aufgelöste Säure genau Ammoniak neutralisirt worden ist. Man müfste noch die Menge der Base in dem erhaltenen Nie- lage durch eine besondere Untersuchung bestim- Dies ist aber mit noch mehr Schwierigkeiten ver- t, und man erhält doch nicht immer ein sehr rich- Resultat, weil oft die entstandene Verbindung nicht unlöslich in Wasser ist. Am besten ist es daher, r in diesen Säuren nach der oben beschriebenen de durch Bleioxyd die Menge des Wassers zu be- en; man findet diese auch schon S. 301. und 395. ührt.

Wenn in einer wasserhaltigen Säure, die im festen nde ist, der Gehalt an Wasser bestimmt werden soll, aucht man nur eine gewogene Menge davon mit ei- ewogenen Menge frisch geglühten Bleioxyds zu men- und bis zum Glühen zu erhitzen, wenn die entste- Verbindung durch das Glühen nicht zersetzt wird. Wassergehalt ergiebt sich dann aus dem Gewichts- ste. Bildet die Säure mit dem Bleioxyd eine leicht elzbare Verbindung, was sehr häufig der Fall ist, so ht man nur das Bleioxyd in einem Platintiegel über äure zu legen, und dann das Ganze vorsichtig zu en. Wird das entstandene Bleioxydsalz durch Glü- beim Zutritte der Luft etwas zersetzt, so mufs der ch in einer Retorte angestellt werden. Man mufs esem Falle keine zu starke Hitze geben, damit das xyd das Glas nicht angreifen kann.

Auch mehrere Basen enthalten chemisch gebundenes er, das aus vielen derselben nur durch starke Hitze, nigen aber, z. B. dem Kali und Natron, selbst durch ärkste Hitze nicht ausgetrieben werden kann. In

letzteren findet man den Gehalt an Wasser auf die Weise, dafs man eine gewogene Menge der wasserhaltigen Base in etwas Wasser auflöst, und dann die Auflösung mit einer Säure übersättigt, die mit der Base ein neutrales Salz bildet, das durch Glühen nicht zersetzt wird, und von welchem der Ueberschufs der hinzugesetzten Säure sich leicht verjagen läfst. Man kann sich hierzu der Schwefelsäure, oder besser noch der Chlorwasserstoffsäure bedienen, weil der Ueberschufs der Schwefelsäure vom schwefelsauren Kali oder Natron weit schwerer mit Genauigkeit vertrieben werden kann, als der Ueberschufs der Chlorwasserstoffsäure vom Chlorkalium oder Chlornatrium. Aus dem erhaltenen neutralen wasserfreien schwefelsauren Alkali, oder aus dem erhaltenen Chlorkalium oder Chlornatrium, berechnet man die Menge des trocknen Alkali's, und findet so die Menge Wasser, die vorher damit verbunden war.

Es ist nicht gut möglich, noch mehrere allgemeine Methoden zur Bestimmung des Wassergehaltes in den verschiedenen Verbindungen anzugeben. Im Vorhergehenden sind indessen besonders die Methoden berücksichtigt worden, nach welchen der Wassergehalt in zusammengesetzten Substanzen gefunden werden mufs, wenn dies nicht auf die gewöhnlichste Art, durch Erhitzen der Verbindung, geschehen kann. Besondere Vorsichtsmaafsregeln hat man zu nehmen, wenn man in organischen Substanzen den Wassergehalt bestimmen, oder sie davon befreien will; hiervon wird indessen noch weiter unten die Rede sein.

Analyse der Mineralwasser. — Wegen der ausgebreiteten medicinischen Anwendung der Mineralwasser ist die quantitative Analyse derselben von besonderer Wichtigkeit. Es ist schon im ersten Theile dieses Werkes bemerkt worden, welche Bestandtheile man bisher in ihnen gefunden, und auf welche man eine vorzügliche Rücksicht zu nehmen hat. Der Gang der Untersuchung ist daher bei Mineralwassern, welche keine un-

röhnliche Bestandtheile enthalten, in vielen Fällen
rselbe.
'ast auf dieselbe Weise, wie man mehrere Mineral-
r zu analysiren pflegt, werden auch die Salzsoolen,
runnen- und Quellwasser, so wie das Meerwasser,
ucht.
)ie zu untersuchenden Mineralwasser enthalten oft
flüchtige Stoffe aufgelöst, welche beim längeren Zu-
ler atmosphärischen Luft aus ihnen theils unzersetzt
ichen, wie das Kohlensäuregas, theils durch dieselbe
:t werden, wie Schwefelwasserstoffgas. Von der
nsäure enthalten einige Mineralwasser eine solche
, dafs, wenn sie in gut verkorkten Flaschen auf-
rt worden sind, oft ein Theil derselben beim Oeff-
:rloren geht. Der Gehalt an gasförmigen Stoffen
hen Mineralwassern wird auf eine besondere Weise
nt, von welcher weiter unten die Rede sein wird.
ei der Analyse sehr vieler Mineralwasser, die nur
)chst unbedeutende Menge von freien gasförmigen
. enthalten, deren Menge oft nicht mehr beträgt,
ısser beim längeren Stehen an der atmosphärischen
on derselben aufnimmt, nimmt man gewöhnlich bei
antitativen Analyse auf dieselben nicht Rücksicht.
ıen gehören auch die Brunnenwasser, die Salzsoolen
ıs Meerwasser, welche alle längere Zeit mit der at-
irischen Luft in Berührung gewesen sind. Bei die-
stimmt man nur die Menge der feuerbeständigen
dtheile. Die Bestimmung letzerer geschieht auf glei-
eise auch bei der Analyse der Mineralwasser, wel-
:le freie gasförmige Stoffe enthalten.
nalyse der Mineralwasser, welche aufser
Kohlensäure viel kohlensaure Alkalien
:rdarten aufgelöst enthalten (sogenannte al-
e Mineralwasser). Bestimmung der feuerbe-
igen Bestandtheile des Mineralwassers.
ohne viele Umstände die zur Analyse bestimmte

Menge des Mineralwassers mit grofser Genauigkeit abmessen zu können, bedient man sich einer Flasche mit einem gut eingeschliffenen Stöpsel, von welcher man genau weifs, wie viel sie bei einer gewissen Temperatur destillirtes Wasser enthält, wenn der Stöpsel so aufgesetzt ist, dafs keine Luftblase zurückbleibt. Man füllt dann die Flasche mit dem zu untersuchenden Mineralwasser auf gleiche Weise und wägt die Flasche. Man erfährt dann das specifische Gewicht des Mineralwassers. Man bedient sich derselben Flasche während der ganzen Arbeit, nicht nur um die Menge der feuerbeständigen Bestandtheile in der Quantität Mineralwasser zu erfahren, welche die Flasche fafst, sondern auch, um den einen oder den andern Bestandtheil des Wassers in einer gekannten Menge desselben einzeln zu bestimmen, wenn man eine gröfsere Menge desselben sich verschaffen kann.

Enthält das Mineralwasser sehr viele Kohlensäure, so läfst man dasselbe in einem offenen Gefäfse so lange stehen, bis sich keine Gasblase mehr an die innere Seite der Wände des Gefäfses absetzt, ehe man das specifische Gewicht des Wassers nimmt. Oft setzt sich dabei ein Niederschlag ab, der vorzüglich aus Eisenoxyd besteht, welches durch die freie Kohlensäure zum Theil als Oxydul im Wasser aufgelöst war. — Diese Vorsicht ist nothwendig und mufs bei jeder Menge des Mineralwassers angewandt werden, welche zur Analyse der feuerbeständigen Substanzen gebraucht wird.

*a*) Der Inhalt einer oder mehrerer Flaschen wird vorsichtig bis zur Trocknifs abgedunstet. Dies geschieht am besten in einer Schale von Platin, die tarirt worden ist. In Ermangelung einer solchen bedient man sich einer Schale von Porcellan oder Glas. Das Abrauchen mufs bei sehr gelinder Wärme geschehen; das Wasser darf während desselben nicht in's Kochen kommen. Es mufs auch, wie dies bei Abdampfungen dieser Art immer geschehen mufs, die Schale mit Löschpapier bedeckt sein.

damit kein Staub das Wasser verunreinigen könne. — Nach dem Eintrocknen wird nach und nach die Schale stärker erhitzt, so dafs sie endlich am Boden gelinde glüht. Nach dem Wägen der tarirten Schale erfährt man die Menge der feuerbeständigen Bestandtheile in einer gewissen Menge des Mineralwassers.

Die meisten Mineralwasser enthalten geringere oder gröfsere Mengen von organischen Stoffen aufgelöst, welche Ursache sind, dafs die feuerbeständigen Bestandtheile des Mineralwassers beim starken Erhitzen gebräunt oder geschwärzt werden. Es ist nicht möglich, die Menge der organischen Materie im Mineralwasser mit Genauigkeit zu bestimmen. Dampft man das Mineralwasser nur so weit ab, dafs durch die Hitze die organische Materie noch nicht zerstört wird, so kann man, wegen der hygroscopischen Eigenschaft derselben, die Menge der feuerbeständigen Bestandtheile schwer bestimmen. Es ist daher am besten, den feuerbeständigen Rückstand beim Zutritte der Luft so lange zu erhitzen, bis die organische Materie fast ganz darin zerstört worden ist, wenn dieselbe in nicht zu grofser Menge vorhanden ist, oder wenn es nicht von besonderem Interesse ist, die Natur derselben genau zu bestimmen. Ist dieselbe in zu grofser Menge im Mineralwasser enthalten, so ist oft das Zerstören derselben durch die Hitze schwer; auch können dabei einige unorganische Bestandtheile des Mineralwassers zersetzt werden.

Enthält das Mineralwasser sehr wenige feuerbeständige Substanzen, und mufs man daher eine grofse Menge desselben in einer gröfsern Schale abdampfen, die nicht tarirt werden kann, so ist man oft genöthigt, die Bestimmung der Menge der feuerbeständigen Bestandtheile zu unterlassen, weil es sehr schwer ist, dieselben aus einer gröfseren Schale in einen kleinen Platintiegel zu bringen. Einige derselben setzen sich nämlich sehr fest an die Wände der Schale während des Abdampfens an, und können von denselben nicht mechanisch losgemacht werden.

In diesem Falle ist es auch selbst nicht einmal nöthig, das Mineralwasser bis zur Trocknifs abzudampfen man braucht es nur so weit abzurauchen, bis die auflöslichen Salze anschiefsen wollen.

*b*) Die gewogenen feuerbeständigen Substanzen, oder auch die nicht ganz bis zur Trocknifs abgedampfte Masse, werden darauf mit Wasser behandelt. Die im Wasser unlöslichen Substanzen werden auf einem möglichst kleinen gewogenen Filtrum filtrirt und ausgesüfst. Sie werden darauf möglichst scharf getrocknet und gewogen. Sie bestehen vorzüglich aus Kieselsäure, aus kohlensauren Erdarten und Eisenoxyd, welche gewöhnlich vorher als zweifach kohlensaure Salze im Wasser aufgelöst waren, und manchmal auch noch Phosphorsäure enthalten, oder zum Theil auch als Fluorverbindungen darin enthalten sind. — Hatte man die feuerbeständigen Bestandtheile nach dem Abdampfen des Wassers zu stark geglüht, so hat die kohlensaure Talkerde ihre Kohlensäure verloren.

Die Kieselsäure ist in den Mineralwassern in den meisten Fällen wahrscheinlich in den organischen Substanzen desselben enthalten. Die meiste Kieselsäure mag oft in die Mineralwasser durch die Infusionsthierchen mit Kieselpanzern (Bacillariae und Naviculae) kommen.

Etwas Aehnliches mag selbst hinsichtlich des Eisengehalts der Mineralwasser bisweilen statt finden, wenn derselbe nicht in ihnen aufgelöst ist, sondern als Ocker einen Absatz bildet. Dieser besteht oft aus Infusionsthierchen, deren Panzer aus Eisenoxyd mit etwas Kieselsäure besteht (Gallionella ferruginea und aurichalcea Ehrenbergii).

*c*) Die Auflösung der im Wasser löslichen Salze kann bei genauen Analysen wiederum abgedampft und der trockene Rückstand geglüht werden. Es geschieht dies blofs, um das Gewicht derselben unmittelbar, und nicht nach Wägung der unlöslichen Salze, durch den Verlust zu bestimmen. Hat man das Gewicht letzterer

mit hinreichender Genauigkeit bestimmt, so kann dieses Abdampfen besser ganz unterbleiben.

Hat man indessen die Auflösung abgedampft, so löst man nach dem Wägen die Salze wiederum im Wasser auf. Manchmal kann dabei eine sehr unbedeutende Menge ungelöst bleiben. Es ist dies gewöhnlich Talkerde, deren Gewicht man bestimmt.

Die Flüssigkeit wird darauf vorsichtig mit Essigsäure übersättigt und wiederum bis zur Trocknifs abgedampft. Hatte das alkalische Salz etwas Kieselsäure aufgelöst, so bleibt diese ungelöst zurück, im entgegengesetzten Falle löst sie sich klar auf. Das Abdampfen kann indessen unterbleiben, wenn überhaupt der Gehalt der Kieselsäure im Wasser sehr unbedeutend ist.

Ist das Abdampfen indessen geschehen, so sind in der von der Kieselsäure getrennten Flüssigkeit von Säuren gewöhnlich nur Schwefelsäure und Chlorwasserstoffsäure enthalten; durch die Sättigung mit Essigsäure ist die in den löslichen Salzen enthaltene Kohlensäure verjagt worden.

Man setzt zu der Flüssigkeit eine Auflösung von essigsaurer oder salpetersaurer Baryterde, nachdem man vorher freie Essigsäure oder Salpetersäure hinzugefügt hat. Die erhaltene schwefelsaure Baryterde wird geglüht und gewogen, und darauf der Gehalt an Schwefelsäure im Mineralwasser berechnet. Es ist dies die ganze Menge dieser Säure im Mineralwasser, wenn unter den auflöslichen Salzen desselben kohlensaures Alkali zugegen ist.

Zu der von der schwefelsauren Baryterde abfiltrirten Flüssigkeit wird darauf eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd gesetzt, um die Chlorwasserstoffsäure als Chlorsilber zu fällen, dessen Menge genau bestimmt wird. Es enthält die ganze Menge von Chlor, die im Mineralwasser enthalten ist. — Enthält das Mineralwasser eine Jodverbindung aufgelöst, so wird mit dem Chlor-

silber auch Jodsilber niedergeschlagen. Bei den Analysen der Mineralwasser kann man letzteres vom Chlorsilber vermittelst Ammoniak trennen. Bei Gegenwart einer Bromverbindung wird dann auch noch Bromsilber gefällt. — Wie man, wenn man große Quantitäten des Mineralwassers untersuchen kann, den Bromgehalt und auch den Jodgehalt gleichsam concentriren kann, ist S. 574. und 578. gezeigt worden.

Da es von Wichtigkeit ist, den Gehalt von Schwefelsäure und von Chlorwasserstoffsäure sehr genau zu bestimmen, so thut man wohl daran, wenn man eine große Menge des Mineralwassers sich verschaffen kann, diese beide Säuren in andern Mengen des Wassers zu bestimmen. Man wendet zu diesem Ende eine durch die oben erwähnte Flasche bestimmte Menge des Mineralwassers zur Bestimmung der Schwefelsäure an. Man setzt zu dem Wasser freie Chlorwasserstoffsäure, und fällt die Schwefelsäure durch eine Auflösung von Chlorbaryum als schwefelsaure Baryterde. Es ist nicht nöthig, diese Bestimmung der Schwefelsäure im Mineralwasser besonders vorzunehmen, wenn unter den auflöslichen Salzen etwas phosphorsaures Alkali zugegen ist, da, wie weiter unten gezeigt werden wird, bei Bestimmung der Phosphorsäure auch die der Schwefelsäure genau geschehen kann.

Eine andere durch die Flasche bestimmte Menge des Mineralwassers wird durch Salpetersäure sauer gemacht und zur Bestimmung der Chlorwasserstoffsäure mit einer Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd versetzt.

*d)* In den löslichen Salzen ist die Base der Säuren gewöhnlich Natron. Es kann indessen im Mineralwasser auch Kali und selbst Lithion zugegen sein; auch können selbst sehr kleine Mengen von Phosphorsäure mit diesen Alkalien verbunden sein, obgleich bei Anwesenheit von Lithion, und besonders von Kalkerde, diese fast nur unwägbar sein können.

Man bereitet sich aus einer bestimmten Menge des

Iineralwassers eine neue Menge der feuerbeständigen Bo-
tandtheile, und behandelt diese auf die oben in *b*) er-
vähnte Weise, um die löslichen Salze von den unlösli-
hen zu trennen. Die Auflösung der erstern wird ver-
nittelst Chlorwasserstoffsäure übersättigt, und um daraus
lie Schwefelsäure zu entfernen, dieselbe mit einer Auflö-
ung von Chlorbaryum versetzt. Die erhaltene schwefel-
aure Baryterde kann, zur Bestätigung früherer Versuche,
lem Gewichte nach bestimmt werden. Die davon abfil-
rirte Flüssigkeit wird bis zu einem geringen Volum ver-
lunstet, darauf in eine Flasche gethan, welche verschlos-
en werden kann, und in derselben mit Ammoniak etwas
ibersättigt. Ist ein geringer Gehalt von Phosphorsäure
orhanden, so wird derselbe nach einiger Zeit in der ge-
en den Zutritt der Luft geschützten Flüssigkeit als phos-
horsaure Baryterde gefällt werden. Man filtrirt dieselbe,
o viel wie möglich gegen den Zutritt der Luft geschützt,
ınd bestimmt das Gewicht derselben, wenn ihre Menge
lazu nicht zu gering ist. Auch wenn dies nicht der Fall
ein sollte, so kann man wegen der geringen Menge in
lerselben nicht gut die Phosphorsäure auf die Weise be-
timmen, wie es S. 410. gezeigt worden ist. Man kann sie
ür basisch (vier Fünftel) phosphorsaure Baryterde halten,
ınd den Gehalt an Phosphorsäure danach berechnen.

Die von der phosphorsauren Baryterde, wenn diese
efunden wurde, abfiltrirte Flüssigkeit wird mit einem
Jeberschufs einer Auflösung von kohlensaurem Ammo-
iak versetzt, um die Baryterde fortzuschaffen; die von
ler kohlensauren Baryterde getrennte Auflösung wird bis
ur Trocknifs abgedunstet, und der trockene Rückstand
ois zur Verjagung des Chlorwasserstoff-Ammoniaks ge-
lüht und gewogen. Er besteht aus Chlornatrium, kann
ıber Chlorkalium und selbst auch Chlorlithium enthalten.
Man löst das geglühte Salz in Wasser, und versetzt es
nit einer Auflösung von Platinchlorid oder von Natrium-
platinchlorid, dampft alles bei sehr gelinder Wärme bis

zur Trocknifs, und löst den Rückstand in Alkohol 0,84 spec. Gewicht auf. Bei Gegenwart von Kali Mineralwasser bleibt dann Kaliumplatinchlorid ung zurück, aus dessen Menge die des Chlorkaliums besti wird, welche man von der des Chlornatriums abz dessen Menge dann richtig bestimmt wird, wenn nicht gleich Chlorlithium in demselben vorhanden war.

*e*) Vermuthet man im Mineralwasser Lithion, hat man dasselbe bei der qualitativen Untersuchung funden, so müssen, da die Menge desselben in je Falle immer ziemlich unbedeutend ist, aus einer besti ten grofsen Menge des Mineralwassers die nach dem dampfen desselben erhaltenen löslichen Salze blofs Bestimmung des Lithions dargestellt werden. Zu der lösung derselben setzt man eine Auflösung von phosp saurem Natron und etwas freies kohlensaures Nat dampft das Ganze bis zur Trocknifs ab, und gewinnt phosphorsaure Natron-Lithion auf die Weise, wie es S. gezeigt worden ist. Man berechnet, wie viel Chlorlith es entspricht, und zieht es von dem erhaltenen Gewi des Chlornatriums ab.

Hat man nun die Menge des Natrons, so wie die kleinen Mengen von Kali und Lithion, bestimmt, w man ferner die Menge der Schwefelsäure und der Ch wasserstoffsäure im Mineralwasser, so berechnet man nach die Menge des schwefelsauren Natrons und Chlornatriums, und findet dann die Menge der Kohl säure oder des kohlensauren Natrons aus dem Verlu Die kleine Menge von Kali kann man als schwefels res Kali, und die kleine Menge von Lithion als kohl saures Lithion berechnen; doch nur aus einer gewiss Willkühr, indem man annimmt, dafs in gemengten S zen die stärksten Basen mit den stärksten Säuren v bunden sind.

Um die Menge des kohlensauren Natrons im Min ralwasser auf eine andere Weise zu bestimmen, werde

Liebig, aus einer bestimmten Menge des Minerals durch Abdampfen die unlöslichen Bestandtheile chieden (a, b), und die Auflösung mit reinem Chlorstoff-Ammoniak versetzt, worauf man sie mit Vorabdampft, und den Rückstand bis zur Entfernung ammoniakalischen Salze glüht. Das Chlorwasser-Ammoniak zerlegt beim Erhitzen die kohlensauren en, und es bleibt eine dem kohlensauren Salze echende Menge von Chlormetall zurück. Wird der tand in Wasser aufgelöst, und die Auflösung wie mit salpetersaurer Silberoxydauflösung gefällt (nachian sie vorher mit einigen Tropfen Salpetersäure gemacht hat), so erhält man mehr Chlorsilber als r Bestimmung des Chlors in c) (S. 613. oder 614.). man letztere Menge Chlorsilber von ersterer ab, so uet man aus dem Ueberschusse des Chlorsilbers enge des kohlensauren Natrons nach den Tabellen Natrium).

Es ist nun noch der Gang der Untersuchung der dtheile des Mineralwassers zu beschreiben, welche em Abdampfen desselben im Wasser unlöslich gen waren. Man löst sie in Salpetersäure auf und die Auflösung bis zur Trocknifs ab. Dies mufs m Platintiegel geschehen, welchen man während rdunstung mit einer Glasplatte bedeckt hält. Bei wart von einer Fluorverbindung findet man dann as etwas angegriffen, besonders wenn man es an- Man sieht dies vorzüglich, wenn man die Troelche sich an die Glasplatte setzen, auf derselben knet. Wenn dies nicht geschieht, kann man von wesenheit einer Fluorverbindung überzeugt sein. ie eingetrocknete salpetersaure Salzmasse wird dar- Salpetersäure angefeuchtet und nach einer halben mit Wasser übergossen. Es bleibt dann Kieselngelöst zurück, deren Gewicht man bestimmt.

) Die von der Kieselsäure abfiltrirte salpetersaure

Auflösung wird darauf mit reinem Ammoniak übersättigt. Der dadurch entstehende gröfsere oder geringere Niederschlag wird schnell, und möglichst gegen den Zutritt der Luft sorgfältig geschützt, filtrirt.

*h*) In der von diesem Niederschlage getrennten Flüssigkeit wird vermittelst oxalsauren Ammoniaks die Kalkerde gefällt, welche manchmal eine Spur von Manganoxyd enthalten kann, wenn dasselbe im Mineralwasser in nicht zu unbedeutender Menge zugegen ist (S. 70.). Die oxalsaure Kalkerde wird auf die Weise, wie es S. 20. gezeigt wurde, in kohlensaure Kalkerde verwandelt. Die Menge des Mangans in der gefällten oxalsauren Kalkerde ist indessen gewöhnlich so unbedeutend, dafs sie oft kaum, nach Auflösung der kohlensauren Kalkerde in Chlorwasserstoffsäure, vermittelst Schwefelwasserstoff-Ammoniaks, von der Kalkerde getrennt werden kann.

Die gefällte Kalkerde kann oft noch Strontianerde enthalten. Man löst die kohlensaure Kalkerde nach dem Wägen in Salpetersäure auf, und trennt von ihr die gewöhnlich sehr kleine Menge der Strontianerde auf die Weise, wie es S. 21. angegeben ist. Es ist nothwendig, die erhaltene Strontianerde auf einen Kalkerdegehalt zu prüfen.

*i*) Die von der oxalsauren Kalkerde abfiltrirte Auflösung enthält die gröfste Menge der im Mineralwasser befindlichen Talkerde. Da als Säure nur Salpetersäure in der Flüssigkeit enthalten ist, so kann man dieselbe bis zur Trocknifs abdampfen, und die trockene Masse stark glühen, um die Talkerde zu erhalten. Dies kann auch geschehen, wenn statt der Salpetersäure Chlorwasserstoffsäure zur Auflösung des unlöslichen Rückstandes angewandt worden ist, wenn man dabei die Vorsichtsmaafsregeln beobachtet, welche S. 41. angeführt worden sind. Man wägt die geglühte Talkerde. Sie enthält gewöhnlich noch etwas kohlensaures Natron, da dasselbe mit der kohlensauren Talkerde ein sehr schwerlösliches Doppel-

bildet, welches beim Glühen zersetzt wird, wenn
'alkerde ihre Kohlensäure verliert. Aus demselben
de findet man oft bei der Wiederauflösung der im
ser löslichen Salze etwas Talkerde, wie dies in *c*)
hnt wurde.

Man behandelt den geglühten Rückstand mit Was-
welches das kohlensaure Natron auflöst, dessen Auf-
ıg man bis zur Trocknifs abdampft, um die Menge
lben zu bestimmen. Man mufs es mit Chlorwasser-
säure sättigen, um zu sehen, ob dadurch nicht eine
e Menge eines zerfliefslichen Salzes gebildet wird,
Anwesenheit von Talkerde in dem kohlensauren Na-
anzeigen würde.

Die geglühte Talkerde kann noch etwas Mangan-
enthalten, welches man, nach Auflösung derselben
hlorwasserstoffsäure, wobei oft auch eine Spur von
lsäure ungelöst zurückbleibt, und Sättigung der Auf-
g mit Ammoniak, durch Schwefelwasserstoff-Am-
ak als Schwefelmangan zu fällen suchen mufs. Die
e Menge desselben braucht man blofs stark zu glü-
und als Manganoxyd-Oxydul zu berechnen. Nach
g des Gewichts desselben, so wie des vom er-
nen kohlensauren Natron, erhält man erst das der
erde.

Um sich noch mehr von der Richtigkeit der Menge
'alkerde zu überzeugen, kann man noch in der vom
efelmangan abfiltrirten Flüssigkeit, nachdem in ihr
Chlorwasserstoffsäure der Ueberschufs des Schwe-
sserstoff-Ammoniaks zerstört worden ist, die aufge-
Talkerde durch phosphorsaures Natron mit einem
ze von Ammoniak fällen.

*k*) Der Niederschlag, welcher in *g*) durch Ammo-
aus der salpetersauren Auflösung der Erden erhal-
vurde, wird in Chlorwasserstoffsäure aufgelöst. In
r Auflösung ist die ganze Menge des im Mineral-
er enthaltenen Eisenoxyduls als Eisenoxyd enthal-

ten; sie enthält oft noch kleine Mengen von Thonerde, von Phosphorsäure, Manganoxyd, und bei etwas reichlicher Gegenwart der letzteren auch Kalkerde (S. 71.) und etwas Talkerde, deren Menge um so gröfser ist, je weniger die von der Kieselsäure abfiltrirte Flüssigkeit sauer gewesen ist.

Die chlorwasserstoffsaure Auflösung wird mit einer Auflösung von reinem Kali übersättigt und damit gekocht. Die erhaltene Fällung von Eisenoxyd wird in Chlorwasserstoffsäure aufgelöst, und die Auflösung, nach Sättigung derselben mit Ammoniak, durch Schwefelwasserstoff-Ammoniak gefällt. Das erhaltene Schwefeleisen, das in manchen Fällen etwas Schwefelmangan enthalten kann, wird beim Zutritte der Luft stark geglüht und dadurch in Eisenoxyd verwandelt. Ist die Menge des erhaltenen Schwefeleisens indessen etwas bedeutend, so behandelt man es, um es in Eisenoxyd zu verwandeln, auf die Weise, wie es S. 77. gezeigt worden ist. Die kleine Menge des Mangans kann auf die bekannte Weise vom Eisen getrennt werden.

Die vom Schwefeleisen getrennte Flüssigkeit, die etwas Phosphorsäure und Spuren anderer Substanzen enthalten kann, wird mit Chlorwasserstoffsäure etwas übersättigt, um das in ihr befindliche Schwefelwasserstoff-Ammoniak zu zerstören, und dann nach Abscheidung des Schwefels filtrirt. In der filtrirten chlorwasserstoffsauren Auflösung kann Ammoniak einen sehr geringen Niederschlag hervorbringen, der vorzüglich aus phosphorsaurer Kalkerde und Talkerde bestehen wird.

Die alkalische Flüssigkeit, aus welcher das Eisenoxyd abgeschieden worden ist, wird mit Chlorwasserstoffsäure übersättigt; man läfst sie darauf längere Zeit stehen und erwärmt sie, damit alle Kohlensäure aus ihr entweichen kann. Ammoniak kann dann in ihr einen geringen Niederschlag hervorbringen, der Thonerde und Phosphorsäure enthalten kann. Die Menge desselben ist

nlich so gering, dafs es unmöglich ist, noch eine
e Trennung der Bestandtheile desselben auf die
vorzunehmen, wie dies S. 408. gezeigt wurde. Man
ich daher in den meisten Fällen begnügen, in den-
die Gegenwart der Phosphorsäure durch Borsäure
Eisendraht vermittelst des Löthrohrs zu beweisen
7. des ersten Theils), und sich überzeugen, dafs
Thonerde in demselben keine andere Base ent-
ist, was man schon daran sieht, dafs der Nieder-
mit salpetersaurer Kobaltauflösung befeuchtet, und
durch die Flamme des Löthrohrs stark erhitzt, schön
vird.

ei der Analyse dieses in *g*) vermittelst Ammoniak
nen Niederschlags kann man sich auch mit vielem
ile der Methode bedienen, die S. 415. erwähnt
. Man löst den Niederschlag in Chlorwasserstoff-
uf, neutralisirt die Auflösung mit kohlensaurem Am-
, und fällt durch's Kochen das Eisenoxyd.

t in dem Mineralwasser eine Fluorverbindung ent-
so ist dieselbe gewöhnlich in diesem in *g*) ver-
t Ammoniaks erzeugten Niederschlag enthalten, da
nlich das Fluor als Fluorcalcium zugegen ist. Wenn
ich bei der qualitativen Untersuchung von der Ge-
rt des Fluors im Mineralwasser überzeugt hat, so
an zwar die durch Abdampfen im Wasser unlös-
wordenen Bestandtheile des Mineralwassers in Sal-
ure auf, wie dies in *f*) gezeigt wurde, dampft aber
nicht zur Erhaltung der Kieselsäure die Auflösung
Trocknifs ab, sondern filtrirt die Auflösung von
heil der Kieselsäure ab, welcher sich in der Sal-
ure nicht aufgelöst hatte, und übersättigt sie dann
Ammoniak. Der geglühte und gewogene Nieder-
wird in einem Platintiegel mit Schwefelsäure über-
, wodurch Fluorwasserstoffsäure entwickelt wird,
ch wohl Kieselfluorwasserstoffsäure entweicht, wenn
n Niederschlage Kieselsäure enthalten war. Die

saure Masse wird in vielem Wasser aufgelöst, und in dieser Auflösung vermittelst Ammoniaks das Eisenoxyd, so wie die Phosphorsäure, die Thonerde und eine Spur von Talkerde, gefällt. Der Niederschlag wird, gegen den Zutritt der Luft geschützt, filtrirt, und dann ferner analysirt, wie es so eben gezeigt wurde. In der abfiltrirten Flüssigkeit wird aber vermittelst oxalsauren Ammoniaks die Kalkerde gefällt, welche als Fluorcalcium im Mineralwasser zugegen war.

Untersucht man ein eisenhaltiges Mineralwasser, welches in verkorkten Flaschen oder Krügen versandt worden ist, so hat ein kleiner Theil des Eisenoxyds sich mit dem Gerbstoff des Korkes verbunden und denselben schwarz gefärbt; ein anderer gröfserer Theil hat sich oft so fest an die innere Seite der Gefäfse angesetzt, dafs er durch mechanische Mittel nicht davon losgemacht werden kann. Er kann dann durch verdünnte Chlorwasserstoffsäure aufgelöst werden. Auch den schwarz gefärbten Kork mufs man mit etwas von dieser Säure digeriren; beide chlorwasserstoffsaure Auflösungen können dann mit der Auflösung des in *g*) durch Ammoniak entstandenen Niederschlags in Chlorwasserstoffsäure vereinigt werden.

Bei der Berechnung der im Wasser unlöslichen Bestandtheile des Mineralwassers führt man den gefundenen Fluorgehalt als Fluorcalcium an, da es als solches wahrscheinlich fast immer im Mineralwasser enthalten ist; die Kalkerde, Strontianerde und Talkerde werden als einfach kohlensaure Salze angeführt, weil sie als solche in dem im Wasser unlöslichen Rückstand enthalten sind, obgleich sie im Mineralwasser selbst als zweifach kohlensaure Verbindungen aufgelöst sind. Aus demselben Grunde auch wird der gefundene Eisen- und Mangangehalt als Eisenoxyd und Manganoxyd angeführt, obgleich beide Metalle im Mineralwasser als zweifach kohlensaure Oxydulverbindungen enthalten sind. Die erhaltene Thonerde ist

phosphorsaure oder schwefelsaure Thonerde, oder als
oraluminium im Mineralwasser enthalten.

Die alkalischen Mineralwasser bilden fast immer, da
das Wasser ihrer Quellen mit der atmosphärischen
t in Berührung kommt, Absätze, die in ihrer Zusam-
setzung mit den Substanzen übereinkommen, welche
der Untersuchung als unlösliche Bestandtheile beim
lampfen des Mineralwassers abgeschieden werden. Man
n sich diese Absätze oft in grofsen Mengen verschaf-
Da nun einige Bestandtheile, wie Fluor, Phosphor-
re, Thonerde, Strontianerde, Manganoxydul u. s. w.,
in so aufserordentlich kleiner Menge im Mineralwas-
enthalten sind, dafs man entweder ihre Gegenwart
der Analyse gar nicht erkennt, oder sie nicht quan-
tiv abgeschieden werden können, so kann eine gewo-
e gröfsere Menge jenes Absatzes der Untersuchung
erworfen, und durch dieselbe jene seltenen Bestand-
le mit gröfserer Genauigkeit bestimmt werden. Man
s sich überzeugen, dafs dieser Absatz hinsichtlich der
ammensetzung mit der der beim Mineralwasser aus-
chiedenen unlöslichen Hauptbestandtheile wirklich über-
kommt; dann kann man letztere, so wie die seltenen
benbestandtheile, aus der Analyse des Absatzes be-
nnen. Berzelius hat sich dieser Methode zuerst bei
Untersuchung des Carlsbader Wassers bedient, und
ch die Untersuchung der sich aus diesem Wasser ab-
enden Sprudelsteine seltene Bestandtheile im Wasser
unden, welche Allen entgangen waren, die sich vorher
der Analyse jenes Wassers beschäftigt hatten.

Der Gang der Untersuchung eines Mineralwassers
s sich wesentlich modificiren, wenn die Quantität des-
en, die man der Analyse unterwerfen kann, nur sehr
ng ist. Hierbei ist es fast immer nicht möglich, die
enen in so kleinen Mengen vorkommenden Bestand-
le zu bestimmen, zumal wenn auch die Menge der
en Bestandtheile im Wasser überhaupt nicht grofs ist.

Wenn man nur einige Loth eines solchen Wassers zu untersuchen hat, so mufs man selbst das Abdampfen des Wassers zur Bestimmung der festen Bestandtheile des Wassers unterlassen, und nur die Mengen der gefundenen Stoffe von der Menge des untersuchten Wassers abziehen.

Bei folgendem Gange der Untersuchung kann man in einer und derselben kleinen Menge von Mineralwasser die Hauptbestandtheile bestimmen: Man versetzt eine bestimmte Menge des Mineralwassers mit etwas Salpetersäure, und bestimmt durch salpetersaure Silberoxydauflösung die Menge des Chlors als Chlorsilber, darauf vermittelst einer Auflösung von salpetersaurer Baryterde die Menge der Schwefelsäure als schwefelsaure Baryterde. In der abfiltrirten Flüssigkeit scheidet man durch Schwefelwasserstoffgas das überschüssig zugesetzte Silberoxyd, und setzt darauf, ohne vorher zu filtriren, Schwefelsäure hinzu, um die überschüssige Baryterde zu entfernen, worauf man Schwefelsilber und schwefelsaure Baryterde gemeinschaftlich abfiltrirt. Man mufs letztere gut aussüfsen, damit sie nicht schwefelsaure Kalkerde enthalte. Die filtrirte Flüssigkeit sättigt man mit Ammoniak und setzt oxalsaures Ammoniak hinzu, um die Kalkerde als oxalsaure Kalkerde zu bestimmen. Die davon getrennte Flüssigkeit wird abgedampft, die abgedampfte Masse geglüht und gewogen, nachdem sie während des Glühens mit etwas kohlensaurem Ammoniak behandelt worden ist. Sie wird in Wasser aufgelöst, und aus der Auflösung vermittelst essigsaurer Baryterdeauflösung die Schwefelsäure gefällt. Die abfiltrirte Flüssigkeit wird abgedampft; die abgedampfte Masse geglüht und mit Wasser behandelt giebt kohlensaures Natron, das auf einen Gehalt an Kali untersucht werden kann. Aus dem im Wasser Ungelösten wird durch Auflösung in Chlorwasserstoffsäure und Behandlung mit verdünnter Schwefelsäure schwefelsaure Talkerde erhalten, aus welcher man den Gehalt an Talkerde

echnet. Talkerde und Natron, zu schwefelsau-
en berechnet, müssen im Gewichte mit der ge-
Masse übereinstimmen, aus welcher man beide
heile dargestellt hat. Man berechnet aus dem
der Schwefelsäure und des Chlors die Menge
vefelsauren Alkali's und des Chlornatriums; ist
n der Säure und des Chlors vorhanden, als zur
g des gefundenen Alkali's nothwendig ist, so ist
il der Schwefelsäure mit der Talkerde verbun-
l der übrige Theil der Erden ist als doppelt koh-
Erde im Mineralwasser enthalten. Bei den al-
ı Brunnenwassern ist indessen der Gehalt von
lsäure und von Chlor nicht hinreichend, um das
ıe Alkali zu sättigen; ein sehr grofser Theil des-
o wie die ganze Menge der Erden, sind als dop-
lensaure Salze vorhanden.

stimmung der flüchtigen Bestandtheile
neralwassers. — Es ist gewöhnlich nur Koh-
gas, dessen Volum in Mineralwassern bestimmt
mufs; dasselbe kann mit unbedeutenden Mengen
erstoffgas und von Stickstoffgas gemengt sein. Von
ıalte der Mineralwasser an Schwefelwasserstoffgas
t später die Rede sein.

Volum des im Mineralwasser aufgelösten Kohlen-
es mit Genauigkeit zu bestimmen, ist oft schwer.
eralwasser, welche sehr reich daran sind, enthal-
kohlensauren Alkalien und Erden als zweifach
ure Salze aufgelöst, und dann noch oft so viel
hlensäure, als das salzhaltige Wasser bei der
tur, welche demselben eigenthümlich ist, aufzu-
ermag. Gewöhnlich bestimmt man das aufgelöste
äuregas dem Volum nach auf die Weise, dafs man
r bestimmten Menge des Mineralwassers die gas-
ı Bestandtheile durch's Kochen austreibt. Wenn
h hierdurch die blofs im Wasser aufgelöste Koh-
aus dem Wasser ausgetrieben werden kann, so

entbindet sich zu gleicher Zeit Kohlensäuregas aus den aufgelösten zweifach kohlensauren Salzen. Die zweifach kohlensauren Erden verlieren die Hälfte der Kohlensäure, indem sie sich in einfach kohlensaure Salze verwandeln; die Menge von Kohlensäure hingegen, welche die zweifach kohlensauren Alkalien verlieren, kann nicht bestimmt werden, weil die Auflösungen derselben mehr oder weniger Kohlensäure nach der Dauer des Kochens und dem Drucke der Wasser- oder Quecksilbersäule, den das entweichende Gas zu überwinden hat, verlieren.

Die aus einem Mineralwasser durch längeres Kochen entbundene Kohlensäure führt man gewöhnlich bei den Analysen der Mineralwasser unter dem Namen der freien und halbgebundenen Kohlensäure an. Dieser Ausdruck hat, wie sich aus dem so eben Gesagten ergiebt, etwas sehr Unbestimmtes.

Da es von keinem Werthe ist, die Menge der Kohlensäure gasförmig zu bestimmen, welche durch's Kochen aus dem Mineralwasser ausgetrieben werden kann, indem das Volum desselben bei mehreren Versuchen nie dasselbe ist, so ist es am besten, die ganze Menge der aufgelösten Kohlensäure durch Fällung, vermittelst einer Auflösung von Chlorcalcium oder von Chlorbaryum, zu bestimmen.

Von diesen beiden Salzen hat unstreitig das Chlorbaryum so bedeutende Vorzüge vor dem Chlorcalcium, dafs man sich desselben allein nur bedienen mufs.

Man versetzt ein bestimmtes Volum des Mineralwassers mit kohlensäurefreiem Ammoniak, und setzt darauf Chlorbaryumauflösung in hinreichender Menge hinzu, worauf man die Flasche fest gegen den Zutritt der atmosphärischen Luft verschliefst und nach dem Umschütteln sie mehrere Stunden ruhig stehen läfst. Der Niederschlag enthält die ganze Menge der Kohlensäure an Baryterde gebunden, ferner die ganze Menge der im Mineralwasser enthaltenen Schwefelsäure als schwefelsaure

ryterde, so wie auch die Substanzen des Mineralwas-
rs, welche sich durch Abdampfen desselben als unlös-
he Bestandtheile ausscheiden. Nachdem der Nieder-
hlag sich vollkommen abgesetzt hat, wird die überste-
nde Flüssigkeit von demselben durch ein Filtrum ab-
gossen, der Niederschlag mit heifsem Wasser übergos-
n, und nach Verstopfung der Flasche wird dieselbe so
nge hingestellt, bis der Niederschlag sich wieder voll-
ndig gesenkt hat, worauf diese Operation noch einige
ale wiederholt wird (S. 516.). Endlich bringt man den
ederschlag aufs Filtrum, und süfst ihn so lange mit
fsem Wasser aus, bis etwas von der filtrirten Flüs-
keit, mit etwas Salpetersäure versetzt, eine salpeter-
ure Silberoxydauflösung nicht mehr trübt. Während des
trirens der Flüssigkeiten mufs der Zutritt der atmosphä-
chen Luft abgehalten werden. Nach dem Trocknen
rd der Niederschlag geglüht und seinem Gewichte nach
stimmt. Von dem Gewichte desselben zieht man die
nge der unlöslichen Bestandtheile ab, die sich beim
dampfen eines gleichen oder proportionalen Volums
s Mineralwassers absetzen, nachdem diese geglüht wor-
n sind; ferner auch die Menge der schwefelsauren Ba-
erde, welche die im Mineralwasser enthaltene Schwe-
säure bildet. Der Rest ist kohlensaure Baryterde, aus
lcher man den Gehalt an Kohlensäure genau berech-
n kann.

Wendet man Chlorcalciumauflösung zur Fällung der
hlensäure statt der Chlorbaryumauflösung an, so ist
r Gebrauch derselben mit mehreren Unannehmlichkei-
n verknüpft. Der Niederschlag der kohlensauren Kalk-
de setzt sich oft zum Theil so fest an die Wände des
fäfses an, dafs er nicht durch mechanische Mittel los-
macht werden kann, sondern in Chlorwasserstoffsäure
fgelöst werden mufs, worauf man von Neuem den Kalk-
degehalt in der Auflösung durch kohlensaures Ammo-
ak fällen mufs. Bei dem Niederschlage der kohlensau-

ren Baryterde ist dies nicht so leicht der Fall. Die kohlensaure Baryterde kann man glühen, ohne dafs sie im mindesten etwas von ihrem Kohlensäuregehalte verliert, während man beim Glühen der kohlensauren Kalkerde die Vorsichtsmaafsregeln beobachten mufs, die S. 20. erwähnt worden sind. Durch eine Chlorcalciumauflösung wird ferner nicht der ganze Schwefelsäuregehalt als schwefelsaure Kalkerde gefällt; es ist daher nöthig, die Menge der schwefelsauren Kalkerde im Niederschlage noch durch einen besonderen Versuch zu bestimmen, indem man denselben mit Chlorwasserstoffsäure und Alkohol behandelt, wodurch die schwefelsaure Kalkerde ungelöst bleibt, welche mit Spiritus ausgewaschen werden mufs.

Etwas verwickelter wird die Untersuchung, wenn in dem Mineralwasser noch phosphorsaures Alkali enthalten ist, denn dann enthält der Niederschlag noch phosphorsaure Baryterde. Es ist dies indessen selten der Fall, und wenn kohlensaure Kalkerde im Mineralwasser enthalten ist, so kann die Menge des phosphorsauren Alkali's nur so gering sein, dafs sie fast vernachlässigt werden kann. Uebrigens hat man durch die Analyse des Mineralwassers die Menge des phosphorsauren Alkali's bestimmt, und kann daher die entsprechende Menge der phosphorsauren Baryterde im Niederschlage berechnen.

Man kann auch nach dem Glühen des Baryterdeniederschlages in demselben den Kohlensäuregehalt unmittelbar bestimmen, indem man denselben in einer mit Quecksilber gefüllten Glasröhre durch Chlorwasserstoffsäure zersetzt (S. 512.).

Das Schwierigste bei dieser Untersuchung ist die Art, wie man ein Volum eines sehr an Kohlensäure reichen Mineralwassers bestimmt, ohne etwas von dem während der Bestimmung entweichenden Kohlensäuregase zu verlieren. Denn so wie das Wasser in Berührung mit atmosphärischer Luft kommt, treibt diese, indem sie sich mit dem Wasser verbindet, eine äufserst bedeutende Menge

Kohlensäure aus. Wenn man daher auf die gewöhnliche Weise das Mineralwasser in die Flasche zur Bestimmung des Volums bringt (S. 610.), so hat man einen beträchtlichen Verlust an Kohlensäure.

Die Bestimmung der Kohlensäure wird daher am zweckmäfsigsten an der Quelle selbst vorgenommen. Die Bestimmung des Volums des Wassers zu diesem Versuche kann, nach Liebig, auf folgende Weise geschehen:

Man bringt in eine Flasche mit etwas weitem Halse ein bekanntes Volum einer Mischung von Chlorbaryumauflösung und Ammoniak, und befestigt in die Oeffnung einen Korkstöpsel, welcher mit zwei Löchern durchbohrt ist. In beide Oeffnungen befestigt man offene Glasröhren von gleichem Durchmesser, von denen die eine einen halben Zoll, die andere vier Zoll oberhalb des Korkes hervorsteht. Es ist zweckmäfsig, wenn die Glasröhren innerhalb der Flasche länger sind als der Kork; die eine, und zwar die kürzere, geht, von dem Korke an gerechnet, zwei Zoll, die andere ein Zoll in die Flasche hinein. Wenn diese Vorrichtung unter den Spiegel des Wassers getaucht wird, so fliefst durch die kürzere äufsere Röhre das Wasser ein, und durch die längere entweicht die atmosphärische Luft.

Es ist klar, dafs das Einfliefsen des Wassers aufhört, sobald die Oberfläche des Wassers in der Flasche die Oeffnung der innern kürzeren Glasröhre erreicht und sperrt. Je nach der Tiefe, in welche man die Flasche eingetaucht hat, steigt jetzt in dem längeren äufseren Schenkel die Flüssigkeit, und beim Herausziehen der Flasche aus dem Wasser tritt eine Portion Wasser aus der kürzeren Röhre heraus, indem sich die Wassersäulen in beiden Röhren in's Gleichgewicht stellen. Dies kann mit Leichtigkeit vermieden werden, da man das Steigen des Wassers in der längeren Röhre stets sehr deutlich beobachten kann.

Das Volumen des Wassers erhält man leicht, wenn

man von aufsen an dem Halse der gefüllten Flasche mittelst eines Feilstrichs die Höhe der Flüssigkeit bem und die Flasche bis zu diesem Punkte ausmifst. Von erhaltenen Volum zieht man das der mit Ammoniak setzten Chlorbaryumauflösung ab, welches vorher i Flasche gebracht worden ist.

Anstatt des eben beschriebenen Verfahrens man auch das folgende anwenden: Man nimmt Stechheber von Glas, oder eine weite, etwa ein I Flüssigkeit fassende Glaskugel, Cylinder u. s. w. mit gegenüberstehenden Oeffnungen, an welche Glasri angeschmolzen sind, von denen die eine etwa 2 Zoll und $\frac{1}{4}$ Zoll weit, die andere 6 bis 8 Zoll lang und enger ist. Man taucht diese Vorrichtung in die I ralquelle hinein, die eine Oeffnung nach unten, di dere nach oben senkrecht gerichtet. Sobald die Oeffnung unterhalb des Spiegels des Wassers geko ist, schliefst man diese Oeffnung mit dem Daumen, die andere Oeffnung, wenn man einen Stechheber ge men hat, der dazu sehr bequem ist, mit einem K durch welchen eine enge offene Glasröhre gesteck Dies mufs geschehen, ohne den Apparat aus dem ser herauszunehmen. Wenn dies ausgeführt ist, kann die Vorrichtung aus dem Wasser ziehen, ohne dafs ser heraustritt, selbst wenn die Oeffnung der engen F offen gelassen wird.

Man hat das bestimmte Volum des Mineralwa mit der mit Ammoniak versetzten Chlorbaryumauflö zu bringen; zu diesem Zwecke giefst man von d Flüssigkeit die zur Zersetzung nothwendige Menge in weite Flasche, welche nur so hoch ist, dafs die Röhre des mit Mineralwasser gefüllten Stechhebers dem Boden derselben einige Linien in die Flüssigkeit eintaucht. Indem man den Daumen an der oberen nung des Stechhebers hinwegnimmt, fliefst das Min wasser in die Flasche hinein und mischt sich mit

Chlorbaryumflüssigkeit. Den Heber schwenkt man mit destillirtem Wasser aus, zu welchem man einige Tropfen Ammoniak gesetzt hat, und fügt diese Flüssigkeit zu dem in der Flasche befindlichen Wasser. Das Volumen des Wassers erhält man durch Ausmessen des Hebers.

Man kann, wie sich von selbst versteht, diese Operation mehrmals wiederholen, und in der Flasche mithin ein dreifaches, vierfaches Volumen mit Chlorbaryumauflösung zusammenbringen.

Die Flasche, worin die Mischung des Mineralwassers mit Chlorbaryumauflösung enthalten ist, wird verschlossen, bis der Niederschlag sich gesenkt hat, und dann verfahren, wie oben angeführt worden ist.

Analyse der Mineralwasser, welche geringe Mengen kohlensaurer Alkalien, und die Erdarten weniger als kohlensaure, sondern gröfstentheils als leichtauflösliche Salze enthalten (Salinische Mineralwasser). — Diese enthalten weniger freie Kohlensäure oder andere flüchtige Bestandtheile, deren Menge auszumitteln von Wichtigkeit ist. Man bedient sich zur Bestimmung des specifischen Gewichts des Wassers, und um bestimmte Mengen davon schnell mit Genauigkeit abmessen zu können, derselben Flaschen, von denen oben, S. 610., die Rede war.

Der Gang der Analyse kann auch bei der Analyse dieser Mineralwasser dem oben beschriebenen ähnlich sein. Häufig aber pflegt man, vermittelst Alkohols, die leicht auflöslichen Salze von den schwer auflöslichen und im Alkohol unauflöslichen zu trennen; eine Methode, die aus später anzuführenden Gründen nicht zu empfehlen ist.

Will man die Menge der festen Bestandtheile im Ganzen bestimmen, so dampft man mit derselben Vorsicht, wie es oben, S. 610., angegeben worden ist, eine bestimmte Menge des Mineralwassers bis zur Trocknifs ab.

Hierbei wird, wenn Chlormagnesium im Wasser enthalten ist, dasselbe unter Entwickelung von Chlorwasser-

stoffsäure theilweise zersetzt. Wenn man die Menge der feuerbeständigen Bestandtheile bestimmen will, wird in diesem Falle der trockene Rückstand beim Zutritte der Luft bis zur dunklen Rothglühhitze erhitzt, bis dafs der Extractivstoff des Wassers zerstört worden ist, was indessen sehr schwer, wenn die Menge desselben bedeutend ist. Da gewöhnlich die ganze Menge der Talkerde im Mineralwasser als Chlormagnesium enthalten ist, so berechnet man, wie vielem Chlormagnesium die im unlöslichen Rückstand gebliebene Talkerde entspricht, und vermehrt danach das Gewicht der feuerbeständigen Bestandtheile. — Hierbei wird aber jeder Fehler bei der Bestimmung der Talkerde auf das Chlor übergetragen, und es ist nicht möglich, mit sehr grofser Genauigkeit die Menge der feuerbeständigen Bestandtheile im Wasser zu finden, zumal da die durch Erhitzung des Chlormagnesiums abgeschiedene Talkerde nicht reine Talkerde ist, sondern Chlor enthalten kann.

Wenn Thonerdesalze im Mineralwasser enthalten sind, so verlieren auch diese einen Theil ihrer Säure und werden im Wasser unlöslich.

Man findet indessen die Menge der festen Bestandtheile, nach Mohr, auf die Weise genau, dafs man während des Abdampfens des Wassers eine gewogene Menge von geschmolzenem kohlensauren Natron zum Wasser hinzufügt. Indem sich dasselbe auflöst, fällt es die Kalkerde und Talkerde im kohlensauren Zustande; das Wasser erhält dadurch die Zusammensetzung eines alkalischen Mineralwassers, und kann nach derselben Methode wie dieses analysirt werden. Die Menge des hinzugesetzten kohlensauren Natrons mufs hinreichend sein, um das Chlormagnesium und Chlorcalcium vollständig zu zersetzen. Die eingetrocknete und geglühte Masse giebt, nach Abzug des hinzugesetzten kohlensauren Natrons, die Menge der feuerbeständigen Bestandtheile des Wassers. Es mufs hierbei berücksichtigt werden, dafs beim Glühen

trockenen Masse die entstandene kohlensaure Talk- durch's Glühen alle Kohlensäure verloren hat. Ent- en die salinischen Wasser kohlensaure Erden und noxydul aufgelöst, so darf der Zusatz des kohlen- en Natrons erst nach Abscheidung derselben statt fin- , wenn man sie allein bestimmen will. Beabsichtigt dieses hierbei nicht, so dampft man nach dem Zu- e des kohlensauren Natrons sogleich alles zur Trock-

Statt dieser Methode kann man auch, nach Liebig, die Menge der festen Bestandtheile zu bestimmen, Wasser etwas Chlorwasserstoff-Ammoniak setzen; dampft darauf vorsichtig bis zur Trocknifs ab, und tzt die trockene Masse bis zum Glühen und Schmel- Die geschmolzene Masse wird gewogen. Der Zu- von Chlorwasserstoff-Ammoniak verhindert die Zer- ung des Chlormagnesiums beim Abdampfen und Glü- Enthält das salinische Mineralwasser gar keine koh- aure Salze, so giebt das Gewicht der geglühten Masse richtige Menge der festen Bestandtheile im Wasser Ist dies indessen der Fall, so sind die kohlensauren e in Chlormetalle verwandelt worden, und man er- t durch dieses Verfahren die Menge der Chlorme- , wenn man nach Abdampfen des Wassers beinahe Trocknifs die unlöslichen kohlensauren Erden abfil- , darauf die Auflösung auf die angeführte Art mit orwasserstoff-Ammoniak versetzt und abgedampft, und trockene Masse geglüht hat. Von dem Gewichte der- en mufs man das der schwefelsauren Salze abziehen, man erhält, wenn man aus der Menge der gefunde- Schwefelsäure das des schwefelsauren Natrons und schwefelsauren Kalkerde berechnet, wenn letztere zu- en war.

Bei solchen salinischen Mineralwassern, welche nicht reich an Chlormetallen sind, kann man nun die Ana- gerade so fortsetzen, wie dies bei den alkalischen

stoffsäure theilweise zersetzt. Wenn man die Menge der feuerbeständigen Bestandtheile bestimmen will, wird in diesem Falle der trockene Rückstand beim Zutritte der Luft bis zur dunklen Rothglühhitze erhitzt, bis dafs der Extractivstoff des Wassers zerstört worden ist, was indessen sehr schwer, wenn die Menge desselben bedeutend ist. Da gewöhnlich die ganze Menge der Talkerde im Mineralwasser als Chlormagnesium enthalten ist, so berechnet man, wie vielem Chlormagnesium die im unlöslichen Rückstand gebliebene Talkerde entspricht, und vermehrt danach das Gewicht der feuerbeständigen Bestandtheile. — Hierbei wird aber jeder Fehler bei der Bestimmung der Talkerde auf das Chlor übergetragen, und es ist nicht möglich, mit sehr grofser Genauigkeit die Menge der feuerbeständigen Bestandtheile im Wasser zu finden, zumal da die durch Erhitzung des Chlormagnesiums abgeschiedene Talkerde nicht reine Talkerde ist, sondern Chlor enthalten kann.

Wenn Thonerdesalze im Mineralwasser enthalten sind, so verlieren auch diese einen Theil ihrer Säure und werden im Wasser unlöslich.

Man findet indessen die Menge der festen Bestandtheile, nach Mohr, auf die Weise genau, dafs man während des Abdampfens des Wassers eine gewogene Menge von geschmolzenem kohlensauren Natron zum Wasser hinzufügt. Indem sich dasselbe auflöst, fällt es die Kalkerde und Talkerde im kohlensauren Zustande; das Wasser erhält dadurch die Zusammensetzung eines alkalischen Mineralwassers, und kann nach derselben Methode wie dieses analysirt werden. Die Menge des hinzugesetzten kohlensauren Natrons mufs hinreichend sein, um das Chlormagnesium und Chlorcalcium vollständig zu zersetzen. Die eingetrocknete und geglühte Masse giebt, nach Abzug des hinzugesetzten kohlensauren Natrons, die Menge der feuerbeständigen Bestandtheile des Wassers. Es mufs hierbei berücksichtigt werden, dafs beim Glühen

der trockenen Masse die entstandene kohlensaure Talkerde durch's Glühen alle Kohlensäure verloren hat. Enthalten die salinischen Wasser kohlensaure Erden und Eisenoxydul aufgelöst, so darf der Zusatz des kohlensauren Natrons erst nach Abscheidung derselben statt finden, wenn man sie allein bestimmen will. Beabsichtigt man dieses hierbei nicht, so dampft man nach dem Zusatze des kohlensauren Natrons sogleich alles zur Trocknifs.

Statt dieser Methode kann man auch, nach Liebig, um die Menge der festen Bestandtheile zu bestimmen, zum Wasser etwas Chlorwasserstoff-Ammoniak setzen; man dampft darauf vorsichtig bis zur Trocknifs ab, und erhitzt die trockene Masse bis zum Glühen und Schmelzen. Die geschmolzene Masse wird gewogen. Der Zusatz von Chlorwasserstoff-Ammoniak verhindert die Zersetzung des Chlormagnesiums beim Abdampfen und Glühen. Enthält das salinische Mineralwasser gar keine kohlensaure Salze, so giebt das Gewicht der geglühten Masse die richtige Menge der festen Bestandtheile im Wasser an. Ist dies indessen der Fall, so sind die kohlensauren Salze in Chlormetalle verwandelt worden, und man erfährt durch dieses Verfahren die Menge der Chlormetalle, wenn man nach Abdampfen des Wassers beinahe zur Trocknifs die unlöslichen kohlensauren Erden abfiltrirt, darauf die Auflösung auf die angeführte Art mit Chlorwasserstoff-Ammoniak versetzt und abgedampft, und die trockene Masse geglüht hat. Von dem Gewichte derselben mufs man das der schwefelsauren Salze abziehen, das man erhält, wenn man aus der Menge der gefundenen Schwefelsäure das des schwefelsauren Natrons und der schwefelsauren Kalkerde berechnet, wenn letztere zugegen war.

Bei solchen salinischen Mineralwassern, welche nicht sehr reich an Chlormetallen sind, kann man nun die Analyse gerade so fortsetzen, wie dies bei den alkalischen

bindung enthalten gewesen sein, so enthält das Chlorsilber Brom- oder Jodsilber, das von ersterem getrennt werden kann.

Der Ueberschufs des hinzugesetzten Silberoxyds wird darauf vermittelst eines Stromes von Schwefelwasserstoffgas als Schwefelsilber gefällt. Die von demselben abfiltrirte Flüssigkeit wird durch längeres Erhitzen vom aufgelösten Schwefelwasserstoffgas befreit, darauf mit Ammoniak gesättigt, und vermittelst einer Auflösung von oxalsaurem Ammoniak die Kalkerde gefällt und bestimmt.

Die von der oxalsauren Kalkerde getrennte Flüssigkeit wird bis zur Trocknifs abgedampft, und der trockene Rückstand in einem Platintiegel so lange geglüht, bis die salpetersauren Salze vollständig zerstört worden sind. Es ist nothwendig, nach dem Glühen ein Stückchen kohlensaures Ammoniak in den Tiegel zu legen und dann wiederum stark zu glühen (S. 40.). Der Rückstand besteht aus Talkerde, so wie aus kohlensaurem Natron und kohlensaurem Kali, wenn Kali im Mineralwasser vorhanden ist.

Der gewogene geglühte Rückstand wird mit Wasser behandelt, welches die kohlensauren Alkalien auflöst und die Talkerde ungelöst zurückläfst. Man bestimmt die Menge derselben, und darauf die der Alkalien, welche, wenn beide zugegen sind, nach der Methode getrennt werden, welche S. 7. angegeben ist.

*c*) Das, was vom feuerbeständigen Rückstande des Mineralwassers in *a*) vom Alkohol nicht aufgelöst wurde, wird mit warmem Wasser behandelt, so lange dasselbe etwas auflöst. Es werden vom Wasser besonders schwefelsaure Salze aufgelöst, als: schwefelsaures Natron, und oft auch schwefelsaures Kali, schwefelsaure Talkerde und schwefelsaure Kalkerde. Wenn von letzterer eine bedeutende Menge vorhanden ist, so wird eine grofse Menge Wasser zur Auflösung erfordert.

Die Auflösung wird durch so viel Essigsäure sauer

gemacht, dafs dadurch bei der Uebersättigung mit Ammoniak keine Fällung von Talkerde entsteht. Zu der etwas überschüssiges Ammoniak enthaltenden Flüssigkeit wird eine Auflösung von oxalsaurem Ammoniak hinzugefügt, um die Kalkerde zu fällen.

Die von der oxalsauren Kalkerde getrennte Flüssigkeit wird durch Essigsäure sauer gemacht, und aus derselben vermittelst einer Auflösung von essigsaurer Baryterde die Schwefelsäure als schwefelsaure Baryterde gefällt, deren Menge bestimmt wird.

Die von der schwefelsauren Baryterde abfiltrirte Auflösung wird bis zur Trocknifs abgedampft, und der trokkene Rückstand so lange geglüht, bis die darin enthaltene Essigsäure zerstört worden ist. Die geglühte Masse wird mit Wasser behandelt, welches die kohlensauren Alkalien auflöst, und Talkerde, so wie kohlensaure Baryterde, unaufgelöst zurückläfst. Die Auflösung der Alkalien wird bis zur Trocknifs abgedampft, um die Menge derselben zu bestimmen. Man trennt die Alkalien darauf nach der Methode, welche S. 7. angegeben ist.

Das, was das Wasser nicht aufgelöst hat, wird mit verdünnter Schwefelsäure übersättigt; man trennt die unaufgelöste schwefelsaure Baryterde, welche man fortwirft, von der Auflösung der schwefelsauren Talkerde, welche bis zur Trocknifs abgedampft und deren Menge bestimmt wird.

*d*) Der Rückstand, der weder vom Alkohol, noch vom Wasser gelöst wird, wird mit Salpetersäure behandelt, wobei gewöhnlich Kieselsäure ungelöst zurückbleibt. Man dampft das Ganze in einer Platinschale bis zur Trocknifs ab, befeuchtet die trockene Masse mit Salpetersäure, und behandelt sie nach einiger Zeit mit Wasser, wobei die Kieselsäure ungelöst zurückbleibt. Die von der Kieselsäure abfiltrirte salpetersaure Auflösung kann enthalten: Talkerde, Kalkerde, manchmal auch Strontianerde, welche als kohlensaure Salze im Rückstande enthalten

waren. Wenn in dem Mineralwasser viel Chlormagnesium enthalten ist, und der Rückstand sehr stark erhitzt wurde, so kann der Talkerdegehalt in der salpetersauren Auflösung oft bedeutend sein; sie enthält dann auch noch Chlorwasserstoffsäure. In einigen Fällen enthält die salpetersaure Auflösung auch Phosphorsäure, Fluorcalcium, Thonerde, theils wenn diese an Phosphorsäure gebunden ist, theils auch, wenn die Thonerdesalze des Mineralwassers im trockenen Rückstande zu stark erhitzt worden sind, Eisenoxyd, Manganoxyd. Man untersucht diese Auflösung, wie die salpetersaure Auflösung des unlöslichen Rückstandes des kohlensäurehaltigen Mineralwassers, auf die Weise, wie es oben, S. 617., in *f*) angegeben ist.

Diese Behandlung der salinischen Mineralwasser durch Alkohol bietet grofse Schwierigkeiten dar, und giebt dessen ungeachtet keine genaue Resultate. Besser ist es, den feuerbeständigen Rückstand blofs durch Wasser in lösliche und unlösliche Bestandtheile zu trennen, wozu freilich eine bedeutende Menge von Wasser erforderlich wäre, wenn die Menge der schwefelsauren Kalkerde im Wasser bedeutend ist. In der wäfsrigen Auflösung bestimmt man dann die Mengen von Chlor, Schwefelsäure und die der Basen auf die Weise, wie es oben, S. 613., gezeigt worden ist. Ist die Menge der schwefelsauren Kalkerde bedeutend, so unterläfst man am besten auch das Abdampfen, und bestimmt die Bestandtheile unmittelbar in der Auflösung.

Bei der Auflösung der Bestandtheile eines salinischen Wassers, einer Salzsoole, oder des Meerwassers, führt man häufig dieselben auf, wie man sie bei der Analyse, wenn sie auf die angeführte Art ausgeführt worden ist, erhalten hat, und dies ist der Grund, dafs bei den verschiedenen Analysen eines und desselben Wassers die Bestandtheile sehr verschieden angegeben werden. So führt man oft, nach Murray, im Meerwasser schwefelsaures Natron mit Chlormagnesium und Chlorcalcium zu-

sammen vorkommend an, obgleich nach aller Wahrscheinlichkeit diese Salze sich selbst in verdünnten Auflösungen gegenseitig zersetzen müssen. Man kann zwar unmöglich mit Gewifsheit die Art beurtheilen, wie die Bestandtheile zweier Salze, wenn dieselben im Wasser aufgelöst werden, und dabei keinen schwer- oder unlöslichen Niederschlag hervorbringen, verbunden sind; nehmen wir aber an, dafs in den Salzauflösungen die Salze als einfache Salze und nicht als Doppelsalze oder andere Verbindungen enthalten sind, so ist es am wahrscheinlichsten, dafs in den allermeisten Fällen die Salze so neben einander in einer Auflösung existiren, wie sie durch Abdampfung des Wassers bei der gewöhnlichen oder bei möglichst wenig erhöhter Temperatur durch Krystallisation sich ausscheiden. Das Salz, welches am wenigsten löslich ist, scheidet sich dann am ersten aus. Die Gründe, welche Murray zur Unterstützung seiner Hypothesen anführt (*Annales de Chimie et de Physique, T. XCVI. pag.* 217.), sind nicht haltbar. — Aus den salinischen Wassern scheidet sich durch allmählige Verdampfung im Sommer zuerst schwefelsaure Kalkerde, dann Chlornatrium, endlich schwefelsaure Talkerde, theils mehr oder minder rein, theils mit Chlornatrium gemengt, und Chlormagnesium, als das auflöslichste der Salze, bleibt in der Mutterlauge. Es erzeugt sich durch freiwillige Abdampfung nur dann schwefelsaures Natron, wenn Schwefelsäure und Natron im Ueberschusse gegen Talkerde und Chlor vorhanden sind. — Dafs aus dem Meerwasser durch Abdampfen bei gewöhnlicher Temperatur mehr schwefelsaure Kalkerde erhalten werden kann, als man bis jetzt annahm, hat v. Bonsdorf gezeigt (Poggendorff's Annalen, Bd. XL. S. 135.).

Bei den verschiedenen Temperaturen ändern sich freilich die Verbindungen in den Salzauflösungen zum Theil auf merkwürdige Weise, aber immer doch fast nur aus dem Grunde, weil bei verschiedenen Temperaturen die

Salze nicht gleichförmig auflöslich sind. Die sonderbarsten Paradoxien in dieser Hinsicht zeigt nun in der That eine Mischung von Chlornatrium und schwefelsaurer Talkerde. Wenn beide in einer hinreichenden Menge Wasser aufgelöst sind, und durch die gewöhnliche Temperatur, wenigstens im Sommer, Wasser aus der Auflösung verdunstet, so scheidet sich schwefelsaure Talkerde und Kochsalz aus, und zwar, wenn viel Chlornatrium mit wenig schwefelsaurer Talkerde verbunden ist, zuerst ein Theil Chlornatrium, dann schwefelsaure Talkerde, während noch Chlornatrium aufgelöst bleibt, weil bei der Sommerwärme schwefelsaure Talkerde nur unbedeutend schwerlöslicher ist als Chlornatrium. Wird die Temperatur bis zum Nullpunkt erniedrigt, oder über 50° C. erhöht, so scheidet sich in beiden Fällen schwefelsaures Natron aus, und es bildet sich Chlormagnesium, weil bei der Frostkälte das schwefelsaure Natron von den vier Salzen, die möglicher Weise in der Auflösung enthalten sein können (Chlornatrium, schwefelsaure Talkerde, schwefelsaures Natron und Chlormagnesium), das schwefelsaure Natron das schwerlöslichste ist, und bei einer Temperatur über 50° C. sich dasselbe als wasserfreies Salz absondert. Man hat also Recht, bei der gewöhnlichen Temperatur schwefelsaure Talkerde und Chlornatrium als neben einander existirend anzunehmen.

Bei der Untersuchung des Meerwassers, der salinischen Wasser, der Salzsoolen u. s. w., nach der früher allgemein gebräuchlichen Methode, das Wasser abzudampfen und den Rückstand mit Alkohol zu behandeln, haben einige Chemiker schwefelsaures Natron im Meerwasser aus dem Grunde angegeben, weil sie dasselbe unter den im Alkohol unauflöslichen schwefelsauren Salzen fanden, während die meisten dasselbe nicht daraus scheiden konnten. L a v o i s i e r bei seiner Analyse des Meerwassers von Dieppe, so wie L i c h t e n b e r g bei der des Ostseewassers, geben schwefelsaures Natron, Chlormagnesium,

schwe-

refelsaure Talkerde und Chlornatrium gemeinschaft-
an, weil sie diese Salze unmittelbar erhielten, wäh-
| Vogel in verschiedenen Meerwassern, so wie
k und Pfaff im Ostseewasser, bei einem ähnlichen
ge der Analyse, kein schwefelsaures Natron auffin-
konnten.

Den Grund dieser Abweichungen findet v. Grott-
s darin, dafs schwefelsaure Talkerde und Chlorna-
n, mit Alkohol gekocht, sich nach und nach in Chlor-
nesium und in schwefelsaures Natron zersetzen. Diese
setzung findet allerdings statt; sie ist indessen gering
erfordert ein stärkeres und anhaltendes Sieden mit
ohol, was wohl kaum bei den Analysen statt fand.
r Hauptgrund des Auffindens des schwefelsauren Na-
ns im Meerwasser mag wohl unstreitig der sein, dafs
m Abdampfen desselben eine starke, vielleicht bis zum
den gehende Hitze angewandt wurde. Aus demselben
nde enthält auch der sogenannte Pfannenstein der
zsoolen, der sich beim Sieden derselben absetzt, vor-
lich schwefelsaures Natron. Die Chemiker, welche
einer Temperatur, die 50° nicht übersteigt, Meerwas-
abdampften, konnten kein schwefelsaures Natron er-
en.

Hat man bei der qualitativen Untersuchung eines Mi-
alwassers, oder vielmehr eines Brunnenwassers, Salpe-
äure in demselben gefunden, so ist die quantitative
timmung derselben schwer. Hat man den abgedampf-
Rückstand des Wassers mit Alkohol behandelt, so
l gewöhnlich die salpetersauren Salze des Wassers
demselben aufgelöst worden; enthält indessen das-
e Kali, so ist salpetersaures Kali in dem vom Alko-
nicht gelösten Rückstand enthalten.

Wenn man in den Salzen des Wassers die Basen,
wie den Gehalt an Schwefelsäure und an Chlor be-
mt und berechnet hat, wie viel diese an Basen auf-
men, um neutrale Salze zu bilden, so kann man die

Menge der Salpetersäure auf die Weise finden, d
annimmt, der Ueberschufs der Basen sei an Salpe
gebunden. Will man die Mengen derselben un
bestimmen, so mufs man aus einer Auflösung d
den Chlorgehalt durch eine Auflösung von sch
rem Silberoxyd fällen, nach Abscheidung des Chl
die Flüssigkeit behutsam abdampfen, und die co
Auflösung mit Schwefelsäure auf die Weise b
wie es S. 586. angegeben ist.

Analyse der schwefelhaltigen Mine
ser. — Bei der Analyse der Mineralwasser, wel
Schwefelwasserstoffgas oder ein auflösliches Sch
tall enthalten, welches mit Schwefelwasserstoffgas
serstoffschwefliges Schwefelsalz bildet (Hepatisc
ralwasser), bestimmt man zuerst die Menge des S
die sowohl im Schwefelwasserstoff, als auch i
felmetall enthalten ist. Dies geschieht dadurch,
zu einer bestimmten Menge des Mineralwassers
lösung eines Metalloxyds setzt, welches ein u
Schwefelmetall bildet. Man wählt dazu entw
Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd, von
rem Bleioxyd, oder von schwefelsaurem Kupfer

Bestimmt man die Menge des Schwefels im
wasser durch eine Auflösung von salpetersaure
oxyd, so mufs zu letzterer ein Ueberschufs vo
niak gesetzt werden, welches verhindert, dafs
Schwefelsilber nicht auch Chlorsilber niederfa
dern, bei Anwesenheit von Jodverbindungen,
silber, wenn durch das Ammoniak selbst nicht
derschlag im Mineralwasser entsteht. Ist dies
so kann man vor dem Zusatze von salpetersaure
oxydauflösung zum Mineralwasser Ammoniak set
entstandenen Niederschlag abfiltriren, und dann
telst Silberoxyds Schwefelsilber fällen. Nachdem
selbe gut abgesetzt hat, kann es auf einem ge
Filtrum gesammelt und seiner Menge nach bestim

n, woraus man die des Schwefels im Mineralwasser rechnet.

Wendet man zur Bestimmung des Schwefels eine ulösung von essigsaurem Bleioxyd an, zu welcher man ie Essigsäure gesetzt hat, so wird neben dem Schwe-blei auch schwefelsaures Bleioxyd und auch vielleicht lorblei gefällt. — Wird eine Auflösung von schwe-saurem Kupferoxyd angewandt, so wird zwar aufser hwefelkupfer nichts gefällt, wenn man die Kupferoxyd-lösung mit einer freien Säure versetzt hat; da aber das wefelkupfer beim Filtriren sich leicht etwas oxydirt, kann man die Menge desselben nicht so genau bestim-, wie die des Schwefelsilbers, weshalb wohl die salpe-aure Silberoxydauflösung zur Bestimmung des Schwe-im Mineralwasser den Vorzug verdient. Man kann ssen besser noch statt dieser oder einer Auflösung von vefelsaurem Kupferoxyd sich einer Auflösung von Ku-chlorid bedienen. Das dadurch erhaltene Schwefel-fer wird durch rauchende Salpetersäure vollständig dirt, und in der Auflösung die Schwefelsäure durch Auflösung eines Baryterdesalzes bestimmt.

Wenn man in einem bestimmten Theile des Mine-assers auf diese Weise die Schwefelmenge bestimmt so bestimmt man in einem anderen Theile desselben feuerbeständigen Bestandtheile, und untersucht diese den oben beschriebenen Methoden. Während des dampfens zersetzt sich das im Mineralwasser enthal-auflösliche Schwefelmetall, worauf Rücksicht genom-werden mufs.

Die Mineralwasser, welche kohlensaure Alkalien ent-en, enthalten kein freies Schwefelwasserstoffgas, son-n ein auflösliches Schwefelmetall. Enthalten aber die eralwasser zweifach kohlensaure Alkalien, freie Koh-säure und ein auflösliches Schwefelmetall, so wird aus en, durch Erhitzung in einer Retorte, neben Kohlen-regas auch Schwefelwasserstoffgas entwickelt.

Mit den Mineralquellen, welche viel freie Kohlensäure und Schwefelwasserstoffgas enthalten, strömt gewöhnlich ein Gas hervor, dessen Menge oft so bedeutend ist, dafs das Wasser fortwährend zu kochen scheint. Man untersucht dasselbe auf die Weise, dafs man an der Quelle dasselbe in einer graduirten Glasröhre auffängt. Man füllt diese zuerst mit dem Wasser der Quelle und taucht die Mündung der Glasröhre unter die Oberfläche des Wassers, fängt die entweichenden Gasblasen darin auf, verschliefst, nachdem die Glasröhre sich mit dem Gase gefüllt hat, dieselbe mit dem Finger, und öffnet sie unter Quecksilber. Man läfst darauf das Schwefelwasserstoffgas und das Kohlensäuregas durch Kalihydrat absorbiren, und untersucht dann den nicht absorbirten Gasrückstand, welcher viel Stickstoffgas enthält.

Ist in diesem Gasgemenge der Gehalt an Schwefelwasserstoffgas so aufserordentlich gering, dafs das Volum desselben durch Absorption nicht mit Genauigkeit sicher bestimmt werden kann, so füllt man eine grofse Flasche deren Inhalt man kennt, auf die beschriebene Weise mit dem Gasgemenge an, verschliefst dann die Mündung der Flasche mit dem Finger, oder mit einem gut eingeriebenen Glasstöpsel, und öffnet dieselbe unter einer Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd, oder von essigsaurem Bleioxyd, zu welcher Essigsäure gesetzt worden ist. Nach einiger Zeit, wenn eine Abkühlung des Gases statt gefunden hat, welches, da es gewöhnlich aus warmen Quellen entwickelt wird, eine höhere Temperatur hat, tritt so viel von der Metalloxydauflösung in die Flasche, als zur Absorption der geringen Menge des Schwefelwasserstoffgases nothwendig ist. Man verschliefst darauf die Mündung der Flasche, schüttelt dieselbe mit der Auflösung, und bestimmt dann die Menge des gebildeten Schwefelsilbers oder des Schwefelbleies, aus welchem man das Volum des Schwefelwasserstoffgases berechnet.

In einigen Mineralwassern, welche ein alkalisches

sliches Schwefelmetall enthalten, findet sich oft auch
unterschweflichtsaures Salz, welches durch allmählige
dation des Schwefelmetalles entstanden ist. Hat man
iesen Wassern durch eine Silberoxydauflösung den
efelgehalt bestimmt, so ist dabei auch das unter-
eflichtsaure Salz zersetzt worden, indem sich Schwe-
ber und schwefelsaures Salz gebildet hat. Man kann
iesem Falle den Schwefelgehalt des Mineralwassers
h eine Zinkoxydauflösung als Schwefelzink bestim-
und darauf den Gehalt an unterschweflichter Säure
h eine Silberoxydauflösung (S. 391.).

Wie einige seltene Bestandtheile in Mineralwassern
funden werden, ist im ersten Theile dieses Werkes
führt worden. Die quantitative Bestimmung dersel-
geschieht nach Methoden, die in diesem Theile des
kes abgehandelt worden sind.

Bestimmung des organischen Bestandtheils
Mineralwasser. — Dieser besteht in vielen Fäl-
nach Berzelius, aus Quellsäure und Quellsatzsäure,
e theils, mit Alkalien verbunden, als Salze im Was-
ufgelöst, theils mit Eisenoxyd gemengt in dem Ab-
einiger Mineralwasser sich finden. Aus dem Mine-
sser scheidet man jene Säuren auf folgende Weise:
setzt zu demselben Essigsäure, so dafs es deutlich
wird, und darauf eine Auflösung von essigsaurem
eroxyd, so lange, als diese noch eine braune Fäl-
hervorbringt. Hierdurch wird quellsatzsaures Ku-
xyd gefällt, während das quellsaure Kupferoxyd in
reien Essigsäure aufgelöst bleibt. Ersteres wird nur
wenig Wasser ausgewaschen, weil dasselbe etwas da-
ufzulösen im Stande ist, wenn es damit gewaschen
Die abfiltrirte Flüssigkeit wird mit einer Auflö-
von kohlensaurem Ammoniak versetzt, bis dafs die
säure vollständig gesättigt ist. Ein sehr geringer
rschufs von kohlensaurem Ammoniak schadet nicht;
ird quellsaures und essigsaures Kupferoxyd gefällt.

Um das Gasgemenge zu untersuchen, füllt man die Röhre mit Quecksilber, und sucht dabei sorgfältig zu vermeiden, dafs nicht kleine Blasen von atmosphärischer Luft an den Wänden der Röhre zurückbleiben. Man bewirkt dies, wenn man die Glasröhre zuerst nicht ganz voll mit Quecksilber füllt, und sie damit hin und her bewegt; zuletzt streicht man noch mit der Fahne einer Feder längs der Wände der Röhre. Wenn sie darauf mit Quecksilber gefüllt ist, stellt man sie in eine Quecksilberwanne, und läfst eine kleine Menge des Gasgemenges, das untersucht werden soll, hineinsteigen. Man senkt sie dann so tief in das Quecksilber der Wanne, welche zu diesem Ende eine Vertiefung hat, dafs der Stand des Quecksilbers innerhalb und aufserhalb der Röhre gleich ist, und bestimmt genau das Volum des Gasgemenges. Um die Röhre in dem Quecksilber fest zu halten, klemmt man sie zwischen die Backen eines Halters, der an einem Holzstocke höher und tiefer geschraubt werden kann.

Man entzündet darauf das aus Wasserstoffgas und Sauerstoffgas bestehende Gasgemenge durch einen electrischen Funken. Dies geschieht am besten auf die Weise, dafs man eine Metallkette mit einem Ende um den einen der Drähte, welche durch den oberen Theil der Glasröhre gehen, windet, oder an derselben befestigt, zu welchem Ende derselbe mit einer Oese versehen ist, und das andere Ende davon um die äufsere Belegung einer geladenen Leydener Flasche legt. Den Knopf dieser Flasche bringt man dann an das Ende des entgegengesetzten Drahtes, wodurch ein electrischer Funken von einem Drahtende zum andern durch das Gasgemenge springt, und dieses entzündet.

Da ein Gasgemenge aus Wasserstoffgas und Sauerstoffgas sich im Augenblicke der Entzündung aufserordentlich ausdehnt, so mufs das Volum des zu untersuchenden Gasgemenges nur ungefähr ein Drittel von dem Raume der Glasröhre betragen, in welcher die Verbren-

nung geschehen soll. Ist das Volum des zur Untersuchung angewandten Gasgemenges gröfser, so mufs man befürchten, dafs bei der Entzündung des Gases vermittelst des electrischen Funkens durch die starke Ausdehnung etwas davon aus der Glasröhre entweicht, wodurch natürlich der Versuch ganz ungenau wird. Auch kann durch die Heftigkeit, womit die Verbrennung der Gasarten geschieht, die Glasröhre, wenn diese nicht fest genug zwischen die Backen des Halters geklemmt worden ist, sich auf einen Augenblick aus dem Quecksilber, wenigstens von einer Seite, erheben, wodurch zuerst etwas des Gasgemenges entweichen, dann aber, durch die plötzlich eingetretene Raumverminderung, atmosphärische Luft in die Glasröhre treten kann. Es ist daher nothwendig, die Glasröhre tief, bis auf den Boden der Wanne, in das Quecksilber zu tauchen, oder besser, sie in die Vertiefung der Wanne einzusenken.

Bestand ein Gasgemenge aus Wasserstoffgas und Sauerstoffgas, und zwar aus zwei Volumen des ersteren, und mehr als einem Volum vom letzteren, so bleibt nach der Entzündung genau so viel von letzterem Gase zurück, als davon über die Hälfte vom Volum des Wasserstoffgases vorhanden war. Man senkt nach der Verbrennung die Glasröhre so tief in das Quecksilber, dafs der Stand desselben innerhalb und aufserhalb der Röhre gleich ist, und mifst das Volum des rückständigen Sauerstoffgases. Da das verschwundene Gas aus zwei Volumen Wasserstoffgas und einem Volum Sauerstoffgas besteht, so findet man dann leicht das Verhältnifs der gemengten Gasarten. — Betrug z. B. das zu untersuchende Gasgemenge von Sauerstoffgas und Wasserstoffgas 12 Raumtheile, und sind nach der Verpuffung 3 Raumtheile Sauerstoffgas übrig geblieben, so bestand das Gemenge aus 6 Raumtheilen Wasserstoffgas und 6 vom Sauerstoffgas.

Bestand das Gasgemenge aus zwei Volumen Wasserstoffgas und weniger als einem Volum Sauerstoffgas, so

ist das zurückbleibende Gas Wasserstoffgas. Man mifst das Volum desselben, und berechnet aus der Menge des verschwundenen Gasgemenges die Menge Sauerstoffgas und Wasserstoffgas. — Bestand z. B. das zu untersuchende Gasgemenge von Sauerstoffgas und Wasserstoffgas aus 12 Raumtheilen, und sind nach der Verpuffung 3 Raumtheile Wasserstoffgas übrig geblieben, so bestand das Gasgemenge aus 9 Raumtheilen Wasserstoffgas und 3 vom Sauerstoffgase.

Weifs man indessen nicht, ob das nach der Verpuffung zurückgebliebene Gas aus Sauerstoffgas oder Wasserstoffgas besteht, so bestimmt man das Volum desselben und setzt Sauerstoffgas hinzu, doch nicht weniger, als die Hälfte vom Volum des rückständigen Gases beträgt. Hierauf leitet man den electrischen Funken hindurch. Entsteht dadurch keine Raumverminderung des Gases, so besteht das nach der Verbrennung übrig gebliebene Gas aus Sauerstoffgas; entsteht eine Raumverminderung, so ist vorher Wasserstoffgas zurückgeblieben. — Betrug z. B. das zu untersuchende Gasgemenge von Sauerstoffgas und Wasserstoffgas 12 Raumtheile, und sind nach der Verpuffung 3 Raumtheile Gas übrig geblieben, von denen man nicht weifs, ob sie aus Sauerstoffgas oder Wasserstoffgas bestehen, so setzt man zu diesen $1\frac{1}{2}$ Raumtheile Sauerstoffgas, und leitet den electrischen Funken hindurch. Verschwindet dadurch das Gas gänzlich, so war das nach der ersten Verpuffung übrig gebliebene Gas Wasserstoffgas, und die 12 Raumtheile des untersuchten Gasgemenges bestanden aus 9 Raumtheilen Wasserstoffgas und 3 vom Sauerstoffgase.

Um bei diesen Versuchen das Sauerstoffgas in die Glasröhre hineinzuleiten, verfährt man auf folgende Weise: Man legt etwas chlorsaures Kali in eine kleine, an eine Glasröhre geblasene Glaskugel, und zieht den übrigen Theil der Glasröhre in eine Spitze aus; zugleich biegt man diesen so, dafs das Ganze dadurch zu einer kleinen

Retorte wird. Darauf bringt man durch die Flamme einer kleinen Spirituslampe das chlorsaure Kali zum Schmelzen; und wenn man an der raschen Gasentwickelung sieht, dafs Sauerstoffgas frei wird, schmilzt man die Spitze der Glasröhre zu, und läfst die kleine Retorte erkalten. Will man nun etwas reines Sauerstoffgas zu einem Gase treten lassen, so bricht man die Spitze der Retorte unter Quecksilber ab, und bringt das chlorsaure Kali zum Schmelzen; das Ende des Retortenhalses leitet man dann so, dafs das sich entwickelnde Gas in die Glasröhre steigen kann.

Es ist hierbei noch zu bemerken, dafs ein Gasgemenge aus Sauerstoffgas und Wasserstoffgas durch den electrischen Funken nicht entzündet wird, wenn das Volum des einen Gases zu überwiegend gegen das des andern ist. Enthält das Gasgemenge z. B., nach Davy (Gilbert's Annal., Bd. LV. S. 101.), 14 Volum Sauerstoffgas, oder, nach v. Humboldt und Gay-Lussac (Gilbert's Annalen, Bd. XX. S. 52.), nur $9\frac{1}{2}$ Volum Sauerstoffgas auf 1 Volum Wasserstoffgas, und umgekehrt 26 Volum Wasserstoffgas, nach Davy, auf 1 Volum Sauerstoffgas, so erfolgt keine Detonation mehr. Wie man in solchen Fällen zu verfahren hat, wird weiter unten gezeigt werden.

Da es bei genauen Versuchen wünschenswerth ist, nicht mit zu kleinen Mengen von Gas zu arbeiten, so kann man sich zu diesen Versuchen einer anders eingerichteten Verpuffungsröhre, die Mitscherlich vorgeschlagen hat, bedienen. Sie unterscheidet sich von der gewöhnlichen Verpuffungsröhre dadurch, dafs nahe dem offenen Ende durch beide Seiten der Glasröhre zwei Löcher gebohrt sind, welche einander gegenüber stehen; es sind diese von der Gröfse, dafs ein Glasstöpsel hindurchgehen kann, welcher zugleich auch die Röhre luftdicht verschliefst. Man kann die Glasröhre beinahe bis zu diesem Glasstöpsel mit dem Gasgemenge anfüllen,

und den electrischen Funken hindurchschlagen lassen, ohne befürchten zu brauchen, dafs die Röhre springt. — Diese Röhre kann indessen vorzüglich nur zur Untersuchung der atmosphärischen Luft angewandt werden, da es schwer ist, ein anderes Gasgemenge in dieselbe zu bringen.

Bei diesen Versuchen kann man sich, nach Döbereiner, zur Verbindung des Gasgemenges, statt des electrischen Funkens, des fein zertheilten Platins bedienen, durch welches über Quecksilber ein Gemenge von Sauerstoffgas und Wasserstoffgas auf dieselbe Weise zu Wasser verbunden wird wie durch die Entzündung vermittelst des electrischen Funkens. Man mengt einen Theil des Platinschwammes mit vier Theilen Thon, und formt dies zu einer Kugel. An diese befestigt man einen Platindraht, den man wieder mit einem ausgeglühten feinen Eisendraht verbinden kann. Wenn nun die Kugel gelinde ausgeglüht worden ist, bringt man sie durch das Quecksilber in das Gasgemenge. Die Verbindung des Wasserstoffgases und Sauerstoffgases geht auf diese Weise allmählig vor sich, wenn die gehörige Menge von Thon hinzugesetzt worden ist. Wenn keine Raumverminderung mehr statt findet, zieht man die Kugel vermittelst des Eisendrahts aus der Glasröhre und bestimmt das Volum des rückständigen Gases. Im Uebrigen verfährt man so, wie es oben angeführt worden ist.

Die Anwendung des Platinschwammes hat den grofsen Vortheil, dafs man zur Untersuchung des Gasgemenges keine Glasröhre nöthig hat, in welcher Metalldrähte eingekittet oder eingeschmolzen worden sind. Man erhält jedoch dadurch kein so genaues Resultat, wie durch Entzündung des Gasgemenges durch den electrischen Funken; bei genauen Versuchen mufs man daher sich nicht des Platinschwammes bedienen. In den Fällen hingegen, wenn im zu untersuchenden Gasgemenge das eine Gas in so überwiegender Menge vorhanden ist, dafs es nicht

mehr durch den electrischen Funken entzündet werden kann, bedient man sich dieser Platinkugeln mit großsem Vortheil, nur müssen sie dann mehr Platin und weniger Thon enthalten. Nach Turner (Poggendorff's Annalen, Bd. II. S. 210.) geschieht auf die Weise noch eine Verbindung der Gase, wenn das Verhältnifs des einen Gases zum andern wie 1 zu 100 ist; es ist indessen nothwendig, dafs man sich dann Röhren von gröfserem Durchmesser bedient, weil in schmalen Röhren der Versuch weit später beendet wird.

Bei diesen, so wie überhaupt bei allen quantitativen Versuchen mit Gasen, besonders wenn man mit gröfseren Mengen arbeitet, ist es durchaus nothwendig, dafs man drei Umstände, welche bei ähnlichen Untersuchungen fester Körper nicht in Betracht kommen, wohl berücksichtige, nämlich die Temperatur, den Druck und die Feuchtigkeit der Gase. Ohne Beachtung dieser Umstände kann man weder aus dem Volume eines Gases das Gewicht desselben herleiten, noch Gasvolume, die zu verschiedenen Zeiten gemessen worden sind, mit einander vergleichen. Selbst wenn man nur einen von ihnen vernachlässigt, können die Resultate oft bedeutend fehlerhaft werden.

Berücksichtigung der Temperatur bei Gasversuchen. — Was die Temperatur der Gase betrifft, so ist sie es, welche vor Allem genau berücksichtigt werden mufs. In der Regel mifst man sie durch ein Thermometer, das dicht neben dem das Gas einschliefsende Gefäfs aufgehängt ist. Man kann indefs nur dann gewifs sein, sie durch dies Thermometer richtig angezeigt zu sehen, wenn das eingeschlossene Gas und die umgebende Luft eine gleiche Temperatur haben. Von dieser Gleichheit mufs man sich also zunächst überzeugen, bevor man das Volum des Gases mifst. Hat man z. B. ein Gemenge von Sauerstoffgas und Wasserstoffgas verpufft, so mufs man mit der Messung des rückständigen

Gases so lange warten, bis es sich auf die Temperatur der Luft im Zimmer abgekühlt hat. Zeigt sich dabei, wie es wohl bisweilen der Fall sein kann, dafs die Temperatur des Zimmers dann eine andere ist, als vor der Verpuffung, zur Zeit, da man das Volum des Gemenges mafs, so mufs man, um das Volum dieses Gemenges mit dem des Gasrückstandes gehörig vergleichen zu können, beide auf eine gleiche Temperatur, am besten auf 0° der hunderttheiligen Thermometerskale, reduciren.

Diese Reduction geschieht am richtigsten nach der folgenden Tafel, die auf die neue Bestimmung von Rudberg (Poggendorff's Annalen, Bd. XLI. S. 271.) gegründet ist, der gemäfs die trockene Luft, und, wie wir annehmen dürfen, auch jede andere trockene Gasart, sich vom Schmelzpunkte des Eises bis zur Siedhitze des Wassers in dem Verhältnifs 1000 : 1365 ausdehnt.

| Temp. in hunderth. Grad. | Gasvolum. | Logarithmen d. Gasvol. | Unterschied. | Temp. in hunderth. Grad. | Gasvolum. | Logarithmen d. Gasvol. | Unterschied. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 0° | 1,00000 | 0,00000 | | 15° | 1,05475 | 0,02315 | 151 |
| 1 | 1,00365 | 0,00158 | 158 | 16 | 1,05840 | 0,02465 | 150 |
| 2 | 1,00730 | 0,00316 | 158 | 17 | 1,06205 | 0,02615 | 150 |
| 3 | 1,01095 | 0,00473 | 157 | 18 | 1,06570 | 0,02764 | 149 |
| 4 | 1,01460 | 0,00629 | 156 | 19 | 1,06935 | 0,02912 | 148 |
| 5 | 1,01825 | 0,00785 | 156 | 20 | 1,07300 | 0,03060 | 148 |
| 6 | 1,02190 | 0,00941 | 156 | 21 | 1,07665 | 0,03207 | 147 |
| 7 | 1,02555 | 0,01096 | 155 | 22 | 1,08030 | 0,03354 | 147 |
| 8 | 1,02920 | 0,01250 | 154 | 23 | 1,08395 | 0,03501 | 147 |
| 9 | 1,03285 | 0,01404 | 154 | 24 | 1,08760 | 0,03647 | 146 |
| 10 | 1,03650 | 0,01557 | 153 | 25 | 1,09125 | 0,03792 | 145 |
| 11 | 1,04015 | 0,01710 | 153 | 26 | 1,09490 | 0,03937 | 145 |
| 12 | 1,04380 | 0,01862 | 152 | 27 | 1,09855 | 0,04082 | 145 |
| 13 | 1,04745 | 0,02013 | 151 | 28 | 1,10220 | 0,04226 | 144 |
| 14 | 1,05110 | 0,02164 | 151 | 29 | 1,10585 | 0,04370 | 144 |

Die zweite und sechste Spalte enthalten die Volume, welche eine Gasmasse bei verschiedenen Graden der hun-

derttheiligen Thermometerskale einnimmt, wenn ihr Volum bei 0° gleich Eins gesetzt wird; die dritte und siebente Spalte enthalten die Logarithmen dieser Volume, und endlich die vierte und achte die Unterschiede dieser Logarithmen, um mit Bequemlichkeit die Logarithmen für die Bruchtheile von Graden zu finden.

Man kann die Rechnung ohne oder mit Logarithmen ausführen. Wie sie ohne Logarithmen zu bewerkstelligen sei, mag folgendes Beispiel zeigen.

Gesetzt, das Gemenge habe vor der Verpuffung 145 Cubikcentimeter bei der Temperatur 10° C., der Rückstand nach der Verpuffung aber 63 Cubikcentimeter bei 16° C. eingenommen, und man wolle wissen, wie viel Procente der Rückstand von dem Volume des anfänglichen Gemenges betrage. Aus der Tafel ersieht man, dafs eine Gasmenge, die bei 10° das Volum 1,03650 einnimmt, bei 0° nur das Volum 1,00000 erfüllt. Um das Volum x zu finden, welches die bei 10° C. gemessenen 145 Cubikcentimeter bei 0° einnehmen würden, hat man demnach die Proportion 1,03650 : 1,00000 : : 145 : x, wodurch man für x oder das Volum bei 0° 139,89 Cubikcentimeter findet. Ferner zeigt die Tafel, dafs das Volum 1,05840 bei 16° C. gleich ist dem Volum 1,00000 bei 0° C.; man hat also, um das Volum y zu erhalten, welches die bei 16° C. gemessenen 63 Cubikcentimeter bei 0° C. erfüllen würden, die Proportion 1,05840 : 1,00000 : : 63 : y, und dadurch $y = 59,524$. Das Verhältnifs von x zu y ist also $= 139,89 : 59,524 = 100 : 42,55$.

Da alle Gase sich nach demselben Gesetze durch die Wärme ausdehnen, so wird das eben genannte Verhältnifs durch die Temperatur nicht geändert. Will man demnach blofs dies Verhältnifs kennen, so braucht man beide Gase nicht auf 0°, sondern nur das eine auf die Temperatur des anderen zu reduciren. Im vorliegenden Beispiel mögen die bei 16° gemessenen 63 Cubikcentimeter auf 10°, d. h. auf die Temperatur der 145 Cubik-

centimeter, reducirt werden. Die Tafel zeigt, dafs, bei unverändertem Gewichte, das Volum 1,05840 bei 16° C. gleich ist dem Volum 1,03650 bei 10°. Man hat also die Proportion 1,05840 : 1,03650 = 63 : z, und findet dadurch z, d. h. das Volum, welches die bei 16° C. gemessenen 63 Cubikcentimeter bei 10° einnehmen würden, = 61,7 Cubikcentimeter. Es ist aber 145 : 61,7, wie das frühere Verhältnifs 139,89 : 59,524 = 100 : 42,55.

Wäre eins der Gase bei einer Temperatur unter 0°, z. B. bei — 5°, gemessen, und man wollte sein Volum bei 0° wissen, so müfste man das gemessene Volum durch 1,00000 — 5 × 0,00365, d. h. durch 0,98175 dividiren.

Weit bequemer ist die Rechnung mit Logarithmen, weil man dabei nur zu addiren braucht, wo man sonst multipliciren mufs, und nur zu subtrahiren, wo man sonst dividiren mufs. Deshalb sind in obiger Tafel den Zahlen, welche die Gasvolume ausdrücken, ihre Logarithmen beigesetzt. Für das obige Beispiel ist die Rechnung folgende:

Um die 145 Cubikcentimeter von 10° C. auf 0° C. zu reduciren, hat man, wie bemerkt, die Proportion 1,0365 : 1,0000 :: 145 : x. Man nimmt aus einer Logarithmentafel mit fünf Ziffern, welche zu allen Rechnungen in der Chemie eine ganz hinlängliche Genauigkeit gewährt, zuvörderst den Logarithmen der Zahl 145. Dazu würde man den Logarithmen von 1,00000 addiren müssen; da aber dieser Null ist, so unterbleibt die Addition. Man hat also nur den Logarithmen von 1,0365, den man in obiger Tafel findet, vom Logarithmen von 145 abzuziehen; dadurch erhält man den Logarithmen von x. Diesen Logarithmen schlägt man wieder in der Logarithmentafel auf und nimmt die nebenstehende Zahl; das ist x. Die Rechnung ist also:

Log. 145 = 2,16137
Log. 1,0365 = 0,01557
Log. x = 2,14580; x = 139,89.

Auf

Auf ähnliche Weise hat man zur Reduction der Cubikcentimeter von 16° auf 0°, nach der Propor-n 1,05840 : 1,00000 : : 63 : y, die logarithmische Rech-ng:

$$\text{Log. } 63 = 1{,}79934$$
$$\text{Log. } 1{,}0584 = 0{,}02465$$
$$\text{Log. } y = 1{,}77469; \; y = 59{,}524.$$

Oder wenn man, was schneller zum Ziele führt, die Cubikcentimeter sogleich von 16° auf 10° C. reduci-n will, nach der Proportion 1,05840 : 1,03650 : : 63 : z.

$$\text{Log. } 63 = 1{,}79934$$
$$\text{Log. } 1{,}0365 = 0{,}01557$$
$$1{,}81491$$
$$\text{Log. } 1{,}0584 = 0{,}02465$$
$$\text{Log. } z = 1{,}79026; \; z = 617.$$

Um den Rückstand, nachdem er auf gleiche Tem-ratur mit der ursprünglichen Gasmenge reducirt wor-n ist, in Procenten dieser auszudrücken, mufs man die oportion ansetzen x : y = 100 : w, wenn w eben diese ocente bezeichnen. Die Rechnung mit Logarithmen ist nn:

$$\text{Log. } 100 = 2{,}00000$$
$$\text{Log. } y = 1{,}77469$$
$$3{,}77469$$
$$\text{Log. } x = 2{,}14580$$
$$\text{Log. } w = 1{,}62889; \text{ also } w = 42{,}55.$$

Ganz eben so findet sich w aus der Proportion 5 : 61,7 = 100 : w.

$$\text{Log. } 100 = 2{,}00000$$
$$\text{Log. } 61{,}7 = 1{,}79026$$
$$3{,}79026$$
$$\text{Log. } 145 = 2{,}16137$$
$$\text{Log. } w = 1{,}62889; \text{ mithin wieder } w = 42{,}55.$$

Wenn die Temperatur nicht genau in ganzen Zah- ausgedrückt ist, so mufs man erst den Logarithmen

der entsprechenden Gasvolume berechnen; das geschieht aber mittelst der Spalte, welche die Unterschiede enthält, sehr leicht. Wäre die Temperatur z. B. 10°,3, so sieht man, dafs der logarithmische Unterschied zwischen 10 und 11 Grad 153 beträgt, 0,3 davon ist 46; diese 46 sind zum Logarithmen von 1,03650 zu addiren; dies giebt dann 0,01603 als Logarithmen des Gasvolums bei 10°, 3 C.

Temperaturen unter Null kommen beim Experimentiren selten vor. Wäre es der Fall, so suche man, wie oben angedeutet, erst das Gasvolum zu berechnen, um nun davon den Logarithmen in einer Logarithmentafel aufzuschlagen.

Der Bruch 0,00365, welcher die Vergröfserung eines Gasvolums für einen hunderttheiligen Grad ausdrückt, gilt für ganz trockene und ganz feuchte Gase. Für anscheinend trockene Gase, die in einem nicht sorgfältig durch Chlorcalcium getrockneten Glasgefäfs enthalten sind, ist er aber zu klein, weil ein solches Gefäfs immer inwendig mit einer unsichtbaren hygroscopischen Schicht Wasser überzogen ist, die in höherer Temperatur verdunstet, und das Gasvolum vergröfsert. Für solche Fälle ist die ältere Gay-Lussac'sche Zahl 0,00375 richtiger.

Berücksichtigung des Drucks bei Gasversuchen. — Das zweite Erfordernifs bei Gasversuchen, wenn dieselben richtige Resultate geben sollen, ist die Berücksichtigung des Drucks, unter welchem die zu untersuchenden Gase stehen. Die Volume, welche eine und dieselbe Gasmenge bei unveränderter Temperatur unter verschiedenen Drucken einnimmt, verhalten sich bekanntlich, gemäfs dem Mariotte'schen Gesetze, einfach umgekehrt wie diese Drucke. Darnach ist es also leicht, die nöthige Berichtigung mit dem gemessenen Gasvolum vorzunehmen. Indefs sind hier zwei Fälle zu unterscheiden: entweder steht die Flüssigkeit, welche das Gas absperrt, innerhalb und aufserhalb der Röhre oder Glocke

h hoch, oder innerhalb höher als aufserhalb; letzte- 'all tritt ein, wenn das ursprüngliche Gasvolum durch ouffung oder Absorption verringert worden ist, und Tiefe der Wanne nicht erlaubt, die Glasröhre so weit ozudrücken, dafs die Flüssigkeit wieder innen und n in eine Ebene zu stehen kommt.

Im ersten Falle, wo also die Sperrflüssigkeit, in der l Quecksilber, innen und aufsen gleich hoch steht, let das eingeschlossene Gas genau denselben Druck, die umgebende Luft, und dieser Druck wird dann t durch den jedesmaligen Barometerstand angezeigt. : man demnach einen Versuch an, wie z. B. den n erwähnten Verpuffungsversuch, bei dem eine zwei- ;e Messung des Gases innerhalb eines gewissen Zeit- es erforderlich ist, und es findet sich, dafs sich wäh- dieser Zeit der Barometerstand verändert hat, so lten sich die entsprechenden Volume des Gases ge- weges umgekehrt wie die Barometerstände während rsten und zweiten Messung, sobald nur, wie gesagt, beiden der innere und äufsere Theil des Quecksil- in eine Ebene gebracht ist. Stand z. B. das Baro- r bei Messung des ursprünglichen Gemenges von r- und Wasserstoffgas auf 760 Millimeter, und her- bei Messung des nach der Verpuffung rückständi- Gases auf 750 Millimeter, so verhält sich das gemes- Volum dieses Rückstandes zu dem Volum, welches lbe, wenn der Barometerstand sich nicht verändert , eingenommen haben würde, wie 760 : 750. Das ssene Volum mufs demnach mit 750 multiplicirt und 760 dividirt werden.

Es ist hierbei vorausgesetzt, dafs die Temperatur des s unverändert geblieben sei; auch ist erforderlich, die Barometerstände, von denen eben die Rede war, n auf eine gleiche Temperatur reducirt seien, denn t aus andern Gründen klar, dafs der Druck der At-

mosphäre nur dann den verschiedenen Höhen der Q
silbersäule im Barometer direct proportional sein
wenn dies Quecksilber immer eine und dieselbe T
ratur besitzt. Da sich diese Unveränderlichkeit der
peratur in Wirklichkeit nicht erreichen läfst, so si
Barometer dicht neben der Quecksilbersäule mit
Thermometer versehen, nach dessen Angaben, di
sehr nahe als die Temperaturen des Quecksilb
Rohre betrachten kann, nun vermittelst des bek
Ausdehnungscoëfficienten des Quecksilbers ($\frac{1}{5550}$
den hunderttheiligen Thermometergrad), oder n
quemer vermittelst der hierüber schon vorhanden
feln die erwähnte Berichtigung leicht vollzogen
kann.

Im zweiten Fall, wo die Sperrflüssigkeit inne
steht als aufsen, erleidet das eingeschlossene G
ganz den Druck der Atmosphäre, sondern diesen
dert um den Druck, welchen eine Säule der Sper
keit von der Höhe des Unterschiedes zwischen
nern und äufsern Spiegel ausüben würde. Best
Sperrflüssigkeit aus Quecksilber, so braucht man
eben erwähnten Unterschied von dem zur Zeit b
teten Barometerstand abzuziehen, um den Druck
geschlossenen Gases zu erhalten. Besteht die Flü
aber nicht aus Quecksilber, so mufs man den H
terschied zwischen ihrem innern und äufsern Spie
vor mit dem specifischen Gewichte dieser Flüssigk
tipliciren, und durch das specifische Gewicht des
silbers dividiren, bevor man ihn (den Höhenunter
vom Barometerstand abziehen, und dadurch den
des innern Gases finden kann. Der Grund dieser
nung ist der, dafs die Drucke, welche gleich hoh
len von verschiedenen Flüssigkeiten auf ihre Unte
ausüben, sich umgekehrt wie die specifischen Ge
dieser Flüssigkeiten verhalten.

Häufig ist es der Fall, dafs nicht nur das Quecksil- welches man meistens als Sperrflüssigkeit anwendet, endig höher als auswendig steht, sondern auch, dafs h auf dem innern Quecksilber eine Flüssigkeit ruht, zur Absorption irgend eines der eingeschlossenen Gase utzt ward. In diesem Falle hätte man beide Rech- gen vereinigt anzuwenden. Gesetzt, der Barometer- d sei 762 Millimeter, das Quecksilber stehe innen 4 limeter höher als aufsen, und auf dem innern Queck- erspiegel ruhe eine 10 Millimeter dicke Schicht einer zkalilauge von 1,36 specifischem Gewicht. Da das cifische Gewicht des Quecksilbers 13,6 ist, so wird der uck der Kalilauge-Schicht gleich sein dem Druck ei- r Quecksilberschicht von der Höhe von $10 \cdot \frac{1,36}{13,6}$ Mil- ieter, also von der Höhe eines Millimeters, und der uck, welchen das in der Röhre enthaltene Gasgemenge eidet, wird demnach betragen: $762 - 4 - 1 = 757$ Mil- eter.

Strenge genommen, müfste auch noch der Höhenun- schied zwischen dem innern und äufsern Quecksilber- egel auf gleiche Temperatur mit dem Quecksilber im ometer gebracht, auch das specifische Gewicht des ecksilbers und der auf diesem ruhenden Flüssigkeit der nämlichen Temperatur bestimmt werden. Doch in man diese Berichtigungen vernachlässigen, sobald r der Höhenunterschied der Quecksilberspiegel, so wie Höhe der Flüssigkeitsschicht darüber nicht sehr be- chtlich sind. Ueberhaupt ist der Einflufs der Verän- rungen des Barometerstandes meistens nur gering, und gewöhnlich wird es hinreichen, wenn man den Ba- meterstand nur bis auf einen halben Millimeter genau nnt.

Sollte der Fall eintreten, dafs der innere Quecksil- spiegel tiefer als der äufsere stände, so mufs man die

Röhre, welche das Gas enthält, so lange heben, bis ersterer gleich hoch oder höher als letzterer zu stehen kommt.

Man reducirt den Druck, unter welchem eine Gasart steht, bei genaueren Versuchen, besonders wenn man aus dem Volum eines Gases das Gewicht desselben herleiten will, gewöhnlich auf den Barometerstand von 760 Millimeter, nicht weil darin eine Nothwendigkeit liegt, sondern weil die genaueren Angaben über das Gewicht der Gase auf diesen Barometerstand zurückgeführt sind, und weil überdies der mittlere Druck der Luft an Orten, die nicht sehr hoch über dem Meere liegen, ungefähr einer Quecksilbersäule von 760 Millimeter Länge das Gleichgewicht hält. Bei Versuchen, bei denen es sich nur darum handelt, Gasvolume zu vergleichen, kann man dieselben auf jeden beliebigen Barometerstand reduciren, nur mufs derselbe für alle Volume gleich angenommen werden.

Berücksichtigung der Feuchtigkeit bei Gasversuchen. — Der dritte Umstand, der noch berücksichtigt werden mufs, ist die Feuchtigkeit, die sich in den Gasen befindet. Wenn man atmosphärische Luft, um ihren Sauerstoffgehalt zu bestimmen, mit Wasserstoffgas verpufft, so kann man nicht ohne weiteres das Drittel des durch die Verpuffung verschwundenen Gasvolums als Sauerstoffgas betrachten, selbst wenn das Gemenge zuvor wohl getrocknet war, weil das gebildete Wasser zum Theil in Dampfform übergeht, und dadurch das Volum des Gasrückstandes vergröfsert. Wenn man ferner aus einem trocknen Gasgemenge einen Bestandtheil desselben durch eine wäfsrige Flüssigkeit absorbiren läfst, so ist aus gleichem Grunde das Verschwundene nicht das Volum des absorbirten Gases, sondern um das Volum des aus der Flüssigkeit entwickelten Wasserdampfs zu gering. Eben so findet man aus dem Volum einer feuchten oder

über Wasser aufgefangenen Gasart nur dann das Gewicht derselben mit Genauigkeit, wenn man den in ihr enthaltenen Wasserdampf in Rechnung zieht, weil die vorhandenen Tafeln über das Gewicht bestimmter Maafse von Gasen voraussetzen, dafs diese Gase völlig trocken seien.

Es treten hier die beiden Fälle ein, dafs der Raum, den die permanenten Gase einnehmen, entweder vollständig oder unvollständig mit Wasserdampf gesättigt ist. Ersteres ist immer der Fall, wenn das Wasser, oder die wäfsrige Flüssigkeit im Ueberschusse vorhanden ist.

Wenn der Raum des Gases bei der Temperatur, welche dieses besitzt, vollständig mit Wasserdampf gesättigt ist, so läfst sich der Antheil, welchen dieser Dampf vermöge seiner Spannkraft zum gesammten Druck des feuchten Gases oder Gasgemenges beiträgt, leicht angeben, und dadurch der Druck des trockenen Gases oder Gasgemenges, so wie das Volum, welches dasselbe unter einem bestimmten Druck einnehmen würde, eben so leicht berechnen. Es ist nämlich ein wohlerwiesener Erfahrungssatz, dafs der Wasserdampf, so wie überhaupt der Dampf einer jeden flüchtigen Flüssigkeit, bei jeder Temperatur nur ein gewisses von dieser Temperatur bedingtes Maximum von Spannkraft erreichen kann, und dafs er dieses Maximum von Spannkraft, bei vorhandenem Ueberschusse der Flüssigkeit, immer erlangt, der Raum, in welchem er sich verbreitet, mag leer oder mit einem oder mehreren Gasen erfüllt sein. Der Druck, welchen ein gesättigt feuchtes Gas ausübt, besteht also aus zwei Theilen, aus dem Druck des trockenen Gases und dem Druck des Wasserdampfs. Letzteren Druck, oder die Spannkraft des Wasserdampfs, findet man für die bei Gasversuchen vorkommenden Temperatur aus folgender von Biot entlehnten Tafel:

| Temperatur. | Spannkraft Millimeter. | Temperatur. | Spannkraft Millimeter. | Temperatur. | Spannkraft Millimeter. |
|---|---|---|---|---|---|
| — 11° C. | 2,46 | + 3° C. | 6,12 | + 17° C. | 14,47 |
| — 10 | 2,63 | + 4 | 6,52 | + 18 | 15,35 |
| — 9 | 2,81 | + 5 | 6,95 | + 19 | 16,29 |
| — 8 | 3,01 | + 6 | 7,40 | + 20 | 17,31 |
| — 7 | 3,21 | + 7 | 7,87 | + 21 | 18,32 |
| — 6 | 3,43 | + 8 | 8,38 | + 22 | 19,42 |
| — 5 | 3,66 | + 9 | 8,91 | + 23 | 20,58 |
| — 4 | 3,91 | + 10 | 9,48 | + 24 | 21,81 |
| — 3 | 4,17 | + 11 | 10,07 | + 25 | 23,09 |
| — 2 | 4,45 | + 12 | 10,71 | + 26 | 24,45 |
| — 1 | 4,75 | + 13 | 11,38 | + 27 | 25,88 |
| 0 | 5,06 | + 14 | 12,09 | + 28 | 27,39 |
| + 1 | 5,39 | + 15 | 12,84 | + 29 | 29,05 |
| + 2 | 5,75 | + 16 | 13,63 | + 30 | 30,64 |

Hat man nun nach der vorhin angegebenen Weise den Druck, welchen das feuchte Gas oder Gasgemenge erleidet, bestimmt, und zugleich die Temperatur desselben beobachtet, so braucht man nur aus obiger Tafel die dieser Temperatur entsprechende Spannkraft des Wasserdampfs zu nehmen und von jenem Druck abzuziehen, um den Druck zu erhalten, unter welchem das trockene Gas oder Gasgemenge steht. Ist z. B. der Druck, den ein Gas nach Abzug des Höhenunterschiedes zwischen dem innern und äufsern Quecksilberspiegel, und nach Berichtigung wegen der auf dem innern Quecksilber ruhenden Wasserschicht erleidet, gleich 757 Millimeter, und die Temperatur des Gases + 11° C., so findet man aus der Tafel, dafs 10,07 Millimeter für den Wasserdampf abzuziehen sind, dafs also der Druck, welchen das trockene Gas erleidet, 746,93 Millimeter beträgt.

Ist die wäfsrige Flüssigkeit, welche auf dem innern Quecksilberspiegel ruht, nicht reines Wasser, sondern z. B. eine Salzlösung, so kann man, strenge genommen, die oben angeführte Tafel nicht gebrauchen, weil der Wasserdampf, wenn er mit einer Salzlösung in Berührung steht, bei je-

der Temperatur ein geringeres Maximum von Spannkraft besitzt, als im Fall er von reinem Wasser berührt wird. Wollte man demnach in diesen Fällen die Berichtigung wegen des Wasserdampfs mit aller Genauigkeit vollziehen, so müfste man die Spannkraft des Dampfs der angewandten Salzlösung für die Temperatur, welche das über dieser Lösung eingeschlossene Gas besitzt, durch einen besondern Versuch bestimmen. Ist indefs die Lösung nicht sehr concentrirt, so werden die aus obiger Tafel genommenen Werthe der Spannkraft schon einen hinlänglichen Grad von Annäherung geben.

Wenn das der Untersuchung unterworfene Gas oder Gasgemenge nicht mit Wasserdampf gesättigt ist, weder vor noch bei dem Versuche mit überschüssigem Wasser in Berührung kommt, findet die vorhin gegebene Tafel durchaus keine Anwendung mehr. In diesem Falle müfste man das feuchte Gas entweder durch Hinzufügung von Wasser vollständig mit Wasserdampf sättigen, und dann den Druck des darin enthaltenen trockenen Gases nach der angegebenen Methode berechnen, oder, was besser ist, dasselbe durch Hineinbringung eines an einem Eisendrahte befestigten Stückchens Chlorcalcium, so lange als noch durch dieses eine Absorption bewirkt wird, vollständig von allem Wasser befreien.

Ueberhaupt ist es gut, die Gase bei der Untersuchung nicht ohne Noth mit Wasser oder einer wäfsrigen Flüssigkeit, vor Allem nicht mit grofsen Mengen derselben, in Berührung kommen zu lassen, weil dadurch immer ein mehr oder weniger grofser und nicht leicht mit Sicherheit zu bestimmender Theil der Gase absorbirt wird.

Ein vierter Umstand endlich, der bei Gasversuchen zu berücksichtigen wäre, bestände in der Capillarität. Wenn man den Quecksilberspiegel innerhalb und aufserhalb der Glocke, welche das Gas enthält, in eine Ebene gebracht hat, so erleidet, genau genommen, das Gas noch nicht den Druck der Atmosphäre, weil Quecksilber, wenn

es in zwei mit einander communicirende, oben offene Gefäſse von ungleicher Weite gegossen wird, in dem engeren Gefäſse, vermöge der Capillarität, niedriger steht als in dem weiteren. Von dem Wasser und jeder Flüssigkeit, die Glasgefäſse benetzt und an denselben einen concaven Rand bildet, gilt das Umgekehrte. Sie stehen in engen Gefäſsen höher als in weiten, und versetzen das Gas unter einen gröſseren Druck, als den der Atmosphäre, wenn man ihren Spiegel innerhalb und auſserhalb der Gasröhre in Niveau bringt. Indeſs ist die Differenz und die dadurch bedingte Berichtigung, sobald nur die Gasröhre weiter als einen halben Zoll ist, so unbedeutend, daſs sie ganz vernachlässigt werden können.

Die drei bisher aus einander gesetzten Berichtigungen, wegen der Temperatur, des Drucks und der Feuchtigkeit, sind in der Regel sämmtlich bei allen Gasversuchen anzubringen. In welcher Ordnung man diese drei Berichtigungen vollzieht, ist im Grunde gleichgültig, doch verfährt man wohl am besten, wenn man erst die für den Druck, dann die für den Wasserdampf, welche eigentlich auch nur eine Berichtigung des Druckes ist, und zuletzt die für die Temperatur anbringt.

Auſserdem ist noch ein Umstand zu berücksichtigen, auf welchen erst Faraday (Poggendorff's Annalen, Bd. VIII. S. 124.) aufmerksam gemacht hat. Es tauschen sich nämlich trockene Gasarten, wenn sie über Quecksilber aufbewahrt werden, nach längerer Zeit ganz mit atmosphärischer Luft aus. Dies hat wahrscheinlich seinen Grund darin, daſs die Berührung zwischen Glas und Quecksilber nicht so ganz vollkommen ist, und daſs durch feine Canäle der Umtausch der Gasarten gegen atmosphärische Luft nicht ganz gehindert werden kann. Ein vollkommener Umtausch findet jedoch erst nach Jahresfrist statt. — Man muſs deshalb nicht zu lange mit der Analyse von Gasarten zögern, wenn man sie über Quecksilber aufbewahrt.

Trennung des Wasserstoffgases vom Stick-
offgase, und des Stickstoffgases vom Sauer-
offgase. Analyse der atmosphärischen Luft.

Die Analyse des Gasgemenges von Sauerstoffgas und
ickstoffgas, oder von Wasserstoffgas und Stickstoffgas,
schieht auf eine ganz ähnliche Weise, wie es in diesem
schnitte, S. 647., gezeigt worden ist; es war daher nicht
thig, früher den Gang, der bei diesen Untersuchungen
nzuschlagen ist, anzuführen. Besteht das Gasgemenge
s Wasserstoffgas und Stickstoffgas, so bestimmt man
s Volum desselben, und setzt zu demselben ungefähr
alb so viel Sauerstoffgas. Hierauf bestimmt man wie-
erum das Volum des Gasgemenges, und läfst den elec-
ischen Funken hindurchschlagen. Aus der Raumvermin-
erung ergiebt sich dann leicht die Menge Wasserstoff-
as, welche im Gasgemenge enthalten war und zwei Drit-
el vom Volum des verschwundenen Gases beträgt. Wenn
uch die ganze Menge des zu untersuchenden Gases aus
Wasserstoffgas würde bestanden haben, so würde doch
lie hinzugesetzte Menge Sauerstoffgas hinreichend gewe-
sen sein, um es in Wasser zu verwandeln. Das nach
der Verpuffung zurückgebliebene Gas besteht daher nur
aus Stickstoffgas und überschüssig hinzugesetztem Sauer-
stoffgase. Man erfährt das Volum des Stickstoffgases,
wenn man das Volum des Wasserstoffgases von dem des
zur Untersuchung angewandten Gasgemenges abzieht.

Besteht ein Gasgemenge aus Sauerstoffgas und Stick-
toffgas, wie z. B. die atmosphärische Luft, so ist der
Gang der Untersuchung derselbe, nur setzt man dann,
tatt des Sauerstoffgases, Wasserstoffgas hinzu. Es ist
twas umständlicher, sich kleine Mengen von Wasser-
toffgas schnell zu verschaffen, wie kleine Mengen von
auerstoffgas. Ist es nicht nöthig, dafs das hinzuzusetzende
Wasserstoffgas vollkommen frei von Wasserdämpfen sei,
o entwickelt man das Wasserstoffgas in einer Entbin-
lungsflasche aus Zink und verdünnter Schwefelsäure. Die

Entbindungsflasche, in welche man Zink legt und d
mit Wasser übergiefst, mufs durch einen Kork lu
geschlossen sein, durch welchen zwei Löcher g
worden sind. Durch das eine geht ein Trichter m
gem Halse, der beinahe auf den Boden der Flasche
durch das andere Loch geht eine Gasableitungsröh
ist gut, eine sehr kleine Entbindungsflasche anzuw
Wenn man Schwefelsäure durch den Trichter ge
hat, mufs man noch so lange warten, bis das entwei
Wasserstoffgas alle atmosphärische Luft aus dem Ap
getrieben hat, und, wenn es angezündet wird, ganz
brennt. Die Gasentwickelung mufs übrigens sehr
sam geschehen, damit durch das Gas nicht zu viel
ser mit fortgeführt wird. — Es ist nothwendig, d
diesen Versuchen reines Wasserstoffgas angewandt
Man mufs daher zur Entwickelung desselben dest
Zink anwenden.

Man läfst alsdann so viel Wasserstoffgas zu
Gasgemenge treten, dafs das Volum desselben noc
mal so viel beträgt, als das des zur Untersuchung
wandten Gasgemenges. Diese Menge von Wasserst
würde hinreichend sein, mit der ganzen Menge d
untersuchenden Gases Wasser zu bilden, wenn di
reinem Sauerstoffgase bestände und gar kein Stic
gas enthielte. Will man indessen die atmosphärisch
untersuchen, welche beinahe 4 Volum Stickstoffgas
1 Volum Sauerstoffgas enthält, so läfst man weniger
serstoffgas, etwa die Hälfte des Volums vom Gasge
hinzutreten. Wenn nun das Volum des hinzugele
Gases genau gemessen worden ist, leitet man den
trischen Funken durch das Gasgemenge. Ein Dritt
Raumverminderung zeigt, wie immer, das Volum
Sauerstoffgases in dem zur Untersuchung angewa
Gasgemenge an. Aus der Menge des Sauerstoffgas
giebt sich die des Stickstoffgases. — Betrug das G
menge von Sauerstoffgas und Stickstoffgas 15 Raumt

und sind, nach einem Zusatze von 7 Raumtheilen Wasserstoffgas, von den 22 Raumtheilen, nach Verbrennung durch den electrischen Funken, 9 Raumtheile verschwunden, so bestanden jene 15 Raumtheile aus 3 Raumtheilen Sauerstoffgas und 12 vom Stickstoffgas.

Bei der Untersuchung der atmosphärischen Luft hat man kaum nöthig, eine Correction wegen der Feuchtigkeit des nach der Verpuffung gemessenen Gases vorzunehmen, weil die angewandte atmosphärische Luft nicht vollkommen trocken, und das hinzugebrachte Wasserstoffgas gewöhnlich feucht ist.

Es ist schon oben, S. 651., bemerkt worden, daſs man sich zur Untersuchung der atmosphärischen Luft einer Glasröhre bedienen kann, welche unten mit einem Loche, welches durch einen Glasstöpsel verschlossen werden kann, versehen ist.

Besteht das Gasgemenge aus Sauerstoffgas, Wasserstoffgas und Stickstoffgas, so läſst man durch einen Theil desselben, ohne irgend etwas hinzuzusetzen, nachdem man das Volum genau bestimmt hat, den electrischen Funken schlagen. Nach der Verpuffung bleibt das Stickstoffgas entweder mit Sauerstoffgas oder mit Wasserstoffgas gemengt zurück; man setzt dann Sauerstoffgas hinzu, um zu sehen, ob beim Durchschlagen des electrischen Funkens eine Raumverminderung entsteht. Ist dies der Fall, so war nach der ersten Verpuffung Stickstoffgas und Wasserstoffgas zurückgeblieben, und man kann dann leicht die Zusammensetzung des Gasgemenges berechnen. Entstand aber keine Raumverminderung, so besteht das nach der Verpuffung zurückgebliebene Gas aus Stickstoffgas und Sauerstoffgas. Man läſst nun Wasserstoffgas hinzutreten, und bringt eine Verpuffung hervor. Von der aus der Raumverminderung berechneten Menge Sauerstoffgas zieht man nun noch die Menge Sauerstoffgas ab, welche vorher hinzugesetzt worden ist.

Zur Untersuchung dieser Gasgemenge, vorzüglich aber

zur Untersuchung der atmosphärischen Luft, hat man mehrere andere Methoden vorgeschlagen, die indessen nicht so genaue Resultate geben, wie die angeführte; sie können daher hier übergangen werden. Die gebräuchlichsten der Methoden, nach welchen man das Sauerstoffgas absorbiren läfst, sind die, wo dies durch Phosphor, Stickstoffoxydgas oder Schwefelkalium bewirkt wird. Eine der besten Methoden zur Untersuchung der atmosphärischen Luft nach der, den Sauerstoffgehalt derselben durch Entzündung mit Wasserstoffgas zu bestimmen, scheint die zu sein, welche Brunner vorgeschlagen hat (Poggendorff's Annalen, Bd. XXVII. S. 1.), nach welcher man den Sauerstoffgehalt derselben auf die Weise findet, daſs man ein bestimmtes Volum derselben über sehr fein zertheiltes Eisen leitet, welches durch dieselbe oxydirt wird und sich an Gewicht um so viel vermehrt, als Sauerstoff in der angewandten Luft ist. Das Eisen wird durch Reduction von Eisenoxyd vermittelst Wasserstoffgas bereitet. Man bedient sich zu dieser Untersuchung eines Apparates, wie er zur Bestimmung des Wassers in der atmosphärischen Luft von Brunner angewandt wird; er ist weiter unten abgebildet.

Eine andere Methode, den Sauerstoffgehalt der atmosphärischen Luft mit groſser Genauigkeit zu bestimmen, hat Th. Saussure vorgeschlagen (Poggend. Ann. Bd. XXXVIII. S. 171.). Sie besteht darin, ein bestimmtes bedeutendes Volum von atmosphärischer Luft mit befeuchtetem gekörnten Blei zu behandeln, wodurch der Sauerstoffgehalt derselben (so wie auch der Kohlensäuregehalt) durch Schütteln vollständig absorbirt wird, während reines Stickgas übrig bleibt. — Gay-Lussac wendet zur Absorption des Sauerstoffs Kupfer an, das mit Schwefelsäure und Chlorwasserstoffsäure befeuchtet ist.

Die atmosphärische Luft enthält, auſser Stickstoffgas und Sauerstoffgas, noch sehr kleine Mengen von Kohlensäuregas und von Wassergas. Zur Bestimmung der Menge

des letztern hat man mehrere Instrumente, welche man Hygrometer nennt, durch welche man indessen den Wassergehalt der atmosphärischen Luft nur auf eine mittelbare Weise erkennen kann.

Um indessen den Wassergehalt der atmosphärischen Luft unmittelbar zu bestimmen, bedient sich **Brunner** (**Poggendorff's** Annalen, Bd. XX. S. 274.) eines sehr einfachen Apparates. Ein cylindrisches Gefäfs *a* ist mit einem Hahn versehen und mit Wasser angefüllt. In *c* wird luftdicht eine rechtwinklicht gebogene Glasröhre *d e* eingesetzt, deren horizontaler Schenkel einige Stückchen Chlorcalcium enthält, welche durch etwas lose eingesteckte Baumwolle in *d* und *e* vor dem Herausfallen geschützt sind. Bei *d* wird vermittelst einer Cautschuckröhre die Röhre *g f* angefügt, welche eine hygroscopische Substanz enthält. Hierzu wendet **Brunner** so viel feinen Asbest an, als erforderlich ist, um die Wand der Röhre zu belegen, und die der durchstreichenden Luft dargebotene Oberfläche so viel zu vergröfsern, als es, ohne ihrem Durchströmen ein zu grofses Hindernifs entgegen zu setzen, geschehen darf. Der Asbest wird hierauf mit gewöhnlicher englischer Schwefelsäure so gleichförmig wie möglich befeuchtet. Nach **Brunner** ist die mit Asbest gemengte Schwefelsäure dem Chlorcalcium vorzuziehen. Die Röhre wird vor dem Versuche genau gewogen.




Man läfst darauf aus dem Gefäfse *a* durch den Hahn das Wasser ab. Das abgelassene Wasser wird in ein Gefäfs *i* gelassen, in welchem man dasselbe messen kann. Das abgelassene Wasser wird durch ein eben so grofses Volum atmosphärischer Luft ersetzt, welche durch die Röhre *g f* strömen mufs, und in derselben seinen Was-

sergehalt der Schwefelsäure abgiebt. Damit dies so vollständig wie möglich geschieht, mufs die Geschwindigkeit, mit welcher das Wasser durch den Hahn abfliefst, einigermaafsen regulirt werden. Geschieht das Abfliefsen zu schnell, so könnte ein Theil des Wassergehaltes der Luft von der Schwefelsäure nicht absorbirt werden.

Wägt man nach dem Ausfliefsen des Wassers die Röhre *gf*, so zeigt der Gewichtsüberschufs die Menge des Wassers in einem bestimmten Volum der Luft. — Damit nicht durch eine höchst geringe Verdunstung des Wassers im Gefäfs *a* durch die Röhre *de* das Gewicht der Schwefelsäure vermehrt werde, sind in derselben die Stücke von Chlorcalcium angebracht.

Später hat Brunner seinen Apparat noch mehr vervollkommnet und ihn Aspirator genannt (Poggendorff's Annalen, Bd. XXXVIII. S. 264.).

Um den Gehalt der atmosphärischen Luft an Kohlensäuregas zu finden, bedient sich Saussure (Poggendorff's Annalen, Bd. XIX. S. 391.) eines Ballons von bekanntem Inhalt, welcher eine enge und gut verschliefsbare Oeffnung hat. In diesen wird, nachdem die Luft aus demselben durch die Luftpumpe ausgeleert, und derselbe wieder mit zu prüfender Luft gefüllt worden ist, Baryterdewasser gegossen, der Ballon verschlossen und gut umgeschüttelt; man läfst ihn darauf längere Zeit stehen. Länger indessen als einige Tage darf das Barytwasser nicht in Berührung mit der Luft stehen, weil sich sonst, aufser kohlensaurer Baryterde, Krystalle von Baryumsuperoxyd bilden. Die erzeugte kohlensaure Baryterde wird durch zwei Operationen fortgenommen. Bei der ersten nimmt man das Barytwasser mit dem darin schwebenden Niederschlage heraus, läfst es sich setzen, giefst das klare Wasser ab, wäscht den Niederschlag und löst ihn in Chlorwasserstoffsäure auf. Bei der zweiten Operation nimmt man mittelst Chlorwasserstoffsäure die an den Wänden des Ballons haftende kohlensaure Baryt-

ort. Man vermischt darauf beide chlorwasser-
: Flüssigkeiten, und fällt sie durch Schwefelsäure.
erhaltenen schwefelsauren Baryterde berechnet
Menge der Kohlensäure in der kohlensauren Ba-

: ähnliche Methode, wie sich Brunner bedient,
Wassergehalt der atmosphärischen Luft zu be-
wendet derselbe zur Bestimmung des Kohlen-
ılts in der atmosphärischen Luft an (Poggen-
Annalen, Bd. XXIV. S. 569.). An das Gefäfs *a*,
mit Wasser angefüllt ist, und das zur Einführung
hung der Luft bestimmt ist, wird, wie auf S. 671.,
re befestigt, welche indessen in diesem Falle 3
ıfs lang und 3 bis $3\frac{1}{2}$ Linie weit sein mufs. Zur
ı Behandlung ist sie gekrümmt. Der dem Was-
: zugekehrte, ein Fufs lange Theil derselben ist
ıt und Schwefelsäure versehen; der übrige Theil
e enthält Kalkhydrat, welches durch etwas Baum-
e sich in der Krümmung befindet, von dem mit
säure benetzten Asbest entfernt gehalten wird.
e steht wieder mit einer mit Asbest und Schwe-
ɪugerichteten Röhre in Verbindung, welche für
ɔgen wird.
ıdem die durch Messung des abgeflossenen Was-
Volumen nach bestimmte Luft in dieser zuletzt
n Röhre das Wasser abgesetzt hat, läfst sie bei
eren Durchgange durch den Kalk auch die Koh-
an diesem zurück. Da sie aber hier im voll-
trockenen Zustande ankommt, und also Wasser
n kann, so mufs ihr dasselbe durch den letzten
r Röhre, welcher mit Schwefelsäure und Asbest
ist, wieder vollständig entzogen werden. Ge-
ies, so ist klar, dafs die Gewichtszunahme der
öhre, welche zum Theil mit Schwefelsäure und
um Theil mit Kalkhydrat angefüllt ist, das Ge-
r von der durchgeströmten Luft mitgebrachten

Kohlensäure anzeigt. Eben so wird der Wassergehalt derselben durch die Gewichtszunahme der mit Schwefelsäure und Asbest allein angefüllten Röhre bestimmt.

Bei diesen Versuchen mufs berücksichtigt werden, dafs die angewandte Kalkerde gut gebrannt sein mufs. Nachdem sie durch einige Tropfen Wasser befeuchtet und vollkommen zerfallen ist, wird sie noch mit etwas mehr Wasser benetzt, so dafs sie beim Umrühren kleine Klümpchen bildet. Man mufs suchen, diesen Grad der Befeuchtung zu treffen. Ist die Kalkerde zu trocken, so absorbirt sie nicht kräftig genug; ist sie zu nafs, so ist es schwer, sie durch die Krümmung der Röhre einzufüllen. — Das Volumen der zu untersuchenden Luft darf nicht zu klein genommen werden, weil die Gewichtszunahme der Kalkerde dann zu gering ausfällt.

Trennung des Wasserstoffs vom Stickstoff. Bestimmung des Ammoniaks. — Wie ein Gasgemenge aus Stickstoffgas und Wasserstoffgas untersucht werden kann, ist oben beschrieben worden. Es mufs hier nur gezeigt werden, wie die chemische Verbindung des Stickstoffs mit dem Wasserstoff, das Ammoniak, von andern Substanzen getrennt und quantitativ bestimmt wird. Hierbei sind oft Schwierigkeiten zu beseitigen. Das genaueste Resultat bei der Untersuchung der ammoniakalischen Verbindungen erhält man, wenn man die mit dem Ammoniak verbundenen Substanzen bestimmt, und dann die Menge des Ammoniaks durch den Verlust findet. Da im Vorhergehenden ausführlich von der quantitativen Bestimmung der unorganischen Säuren gesprochen worden ist, so braucht hier nicht gezeigt zu werden, wie in auflöslichen ammoniakalischen Salzen die Menge der mit dem Ammoniak verbundenen Säure gefunden wird.

Wenn man in einer gewogenen Menge eines ammoniakalischen Salzes die mit Ammoniak verbundene Säure quantitativ bestimmt hat, so findet man jedoch durch den Gewichtsverlust nur die gemeinschaftliche Menge des Am-

war. Dann ist es natürlich nicht nöthig, ein gewogenes Filtrum anzuwenden. Wenn indessen das Glühen des Doppelsalzes nicht mit Vorsicht geschieht, so entweicht mit den Dämpfen des Chlorwasserstoff-Ammoniaks und des Chlors leicht etwas von dem unzersetzten Salze, und sogar etwas metallisches Platin. Man vermeidet diesen Verlust leicht auf die Weise, dafs man das Doppelsalz vor dem Glühen nicht aus dem Filtrum schüttet, sondern in dasselbe eingewickelt in einem Platintiegel mit aufgelegtem Deckel lange Zeit mäfsig erhitzt, wobei das Filtrum langsam verkohlt, und das Chlorwasserstoff-Ammoniak allein mit Chlor entweicht, ohne die geringste Menge vom unzersetzten Doppelsalze mechanisch mit fort zu reifsen. Die Kohle des Filtrums läfst sich zwar dann bei stärkerer Hitze schwerer zu Asche verbrennen; es wird indessen dadurch ein Verlust an Platin ganz vermieden.

Ist das zu untersuchende ammoniakalische Salz zwar im Wasser, aber nicht im Weingeist auflöslich, so wendet man eine möglichst concentrirte wäfsrige Auflösung des Salzes an, setzt zu dieser etwas Chlorwasserstoffsäure, eine weingeistige Auflösung von Platinchlorid, und darauf eine beträchtliche Menge von sehr starkem Weingeist mit einem Zusatze von Aether. Es scheidet sich das Doppelsalz aus, das mit Weingeist ausgesüfst wird. Die in dem ammoniakalischen Salze enthaltene Säure ist, wenn das Salz im Wasser auflöslich ist, immer auch im Weingeist, selbst auch im ätherhaltigen, auflöslich.

Ist indessen das ammoniakalische Salz zwar im Wasser löslich, aber mit andern nicht Ammoniak enthaltenden Salzen gemengt, die wohl im Wasser, aber nicht im Weingeist auflöslich sind, deren Basen indessen nicht mit Platinchlorid, wie Kali, unlösliche oder schwerlösliche Doppelverbindungen bilden, so werden, bei der so eben erwähnten Behandlung, mit dem unlöslichen Doppelsalze auch diese Salze gefällt. Man süfst den Niederschlag mit

Weingeist aus, und behandelt ihn auf dieselbe Weise, wie das Doppelsalz allein; darauf übergiefst man im Platintiegel die geglühte Verbindung mit Wasser, das fein zertheiltes Platin ungelöst zurückläfst, während die übrigen Salze aufgelöst werden. Wegen der grofsen specifischen Schwere des erstern sondert es sich leicht vollständig ab, besonders wenn etwas Chlorwasserstoffsäure zum Wasser gesetzt und dasselbe erwärmt wird, so dafs die Auflösung leicht davon abgegossen werden kann. Man wiederholt das Aufgiefsen des Wassers, bis alle Salze aufgelöst sind und reines Platin zurückgeblieben ist, das getrocknet, geglüht und seinem Gewichte nach bestimmt wird.

Ist hingegen die ammoniakalische Verbindung ganz unlöslich im Wasser, so kann man sie in einigen Fällen in Chlorwasserstoffsäure auflösen, und dann so verfahren, wie es so eben gezeigt worden ist; in andern Fällen hingegen kann man durch eine starke Base das Ammoniak aus seiner Verbindung gasförmig entwickeln, und es in Chlorwasserstoffsäure auflösen, um es vermittelst Platinchlorids in das im Weingeist unlösliche Doppelsalz von Chlorwasserstoff-Ammoniak und Platinchlorid zu verwandeln.

Zur Zersetzung der ammoniakalischen Verbindung bedient man sich in den meisten Fällen am besten des Baryterdehydrats. Wendet man statt desselben Kalihydrat an, so springen bei den Versuchen nach der Erhitzung sehr häufig die angewandten Retorten. Man kann sich aber oft einer Mengung von Kalihydrat mit vielem Baryterdehydrat bedienen.

Man wägt die Ammoniakverbindung in einer kleinen Retorte ab, welche aus dickem, schwer schmelzbarem Glase besteht, das eine Abwechselung der Temperatur, ohne zu springen, ziemlich gut ertragen kann. Man bringt darauf in die Retorte einen grofsen Ueberschufs von Baryterdehydrat, oder eine Mengung desselben mit Kalihy-

drat, mengt alles innig durch Umschütteln, und bedeckt das Gemenge mit Baryterdehydrat. Der Hals der kleinen Retorte wird darauf in eine lange und feine Spitze ausgezogen, und diese in eine kleine Flasche geleitet, welche ungefähr bis zur Hälfte ihres Volums mit Wasser gefüllt ist. Die Spitze der Retorte mufs ungefähr $\frac{1}{4}$ bis $\frac{1}{2}$ Zoll über der Oberfläche des Wassers endigen; der Hals der Retorte geht durch einen Kork in die Flasche. Durch diesen Kork geht noch eine Glasröhre in eine zweite Flasche, welche concentrirte Chlorwasserstoffsäure enthält. Die Röhre reicht bis unter die Oberfläche der Säure. Die Verbindung der Retorte mit der ersten Flasche, und die zwischen dieser und der zweiten sind luftdicht; die zweite Flasche selbst wird hingegen nicht luftdicht verkorkt.

Die Retorte wird darauf erhitzt; der Strom des entweichenden Ammoniakgases geht in die erste Flasche, löst sich in dem Wasser derselben auf, und nur wenige atmosphärische Luft geht durch die Säure der zweiten Flasche. Das wenige dieselbe begleitende Ammoniakgas löst sich in der Säure auf, und nur unmittelbar über der Oberfläche derselben entstehen einige schwache Nebel von Chlorwasserstoff-Ammoniak, von denen aus der Flasche keine entweichen.

Wenn kein Ammoniakgas aus der Retorte mehr entweicht, wird dieselbe nicht länger mehr erhitzt. Man kann sehen, dafs die Entwickelung desselben aufgehört hat, dafs das Wasser, welches aus dem Hydrate zugleich mit dem Ammoniak entweicht, im Halse bleibt, und bei der geringsten Abkühlung der Retorte in dieselbe zurücktreten will. Durch dieses zugleich entweichende Wasser wird auch alles Ammoniak in die Flasche geführt, und nichts davon bleibt in der Retorte.

Beim Erkalten der Retorte steigt sogleich die Säure aus der zweiten Flasche in die erste, und erfüllt den leeren Raum derselben mit Nebeln von Chlorwasserstoff-

mmoniak. Die lange feine Spitze der Retorte wird dann gleich schnell abgeschmolzen. Nachdem sich die Nebel Wasser aufgelöst haben, wird der Inhalt der ersten lasche, und auch noch der Theil der Säure, welcher in r zweiten geblieben ist, vereinigt und mit einer Auflö-ng von Platinchlorid im Ueberschusse versetzt. Die lüssigkeit wird darauf sehr langsam im Wasserbade bei-he bis zur Trocknifs abgedampft, und dann mit was-rfreiem Weingeist übergossen. Das sich bildende un-sliche Doppelsalz wird darauf filtrirt, mit Alkohol von lem anhängenden Platinchlorid abgewaschen, und so be-ndelt, wie es vorher gezeigt wurde.

Dieser Methode kann man sich bisweilen bei der nalyse der sogenannten Amide bedienen, in denen durch ehandlung von Baryterde- oder von Kalihydrat Am-oniak erst erzeugt wird, dessen Menge man auf diese Veise sehr gut bestimmt.

Wenn man aus Auflösungen auf diese Weise Am-oniak entwickeln will, um es quantitativ zu bestimmen, bedient man sich einer ähnlichen Vorrichtung; nur ird die Auflösung in eine gröfsere tubulirte Retorte, ler in einen Kolben gethan, und in demselben mit Ba-terde- oder Kalihydrat versetzt. Es ereignet sich hier-i, dafs bei Anwendung des letztern die Masse stark häumt, und sogar übersteigen kann, weshalb die An-endung des Baryterdehydrats vorzuziehen ist. Man er-lt die Flüssigkeit so lange im Kochen, bis die Hälfte m Wasser desselben überdestillirt worden ist. — Die-r Methode kann man sich bedienen, um das Ammoniak Mineralwassern quantitativ zu bestimmen, nachdem man e vorsichtig durch Abdampfen im Wasserbade concen-irt hat.

In festen Verbindungen, welche Ammoniak enthal-n, kann dasselbe auch noch auf die Weise quantitativ stimmt werden, dafs man dieselben nach einer Methode, ie sie weiter unten ausführlich wird gezeigt werden, mit

Kupferoxyd wie organische Verbindungen behandelt. Das Ammoniak verwandelt sich dadurch in Stickstoffgas, das gemessen, und in Wasser, das gewogen wird. Es ist schwer, bei diesen Versuchen das Stickstoffgas rein von jeder Spur von Stickstoffoxydgas zu erhalten. Um die Erzeugung dieses Gases zu vermeiden, muſs das Kupferoxyd mit fein zertheiltem metallischen Kupfer gemengt werden.

Ist gasförmiges Ammoniak mit andern Gasen gemengt, welche durch Wasser nicht absorbirt werden, so trennt man es hierdurch von diesen. Durch trockenes Chlorcalcium lieſse sich indessen das Ammoniakgas wohl von allen Gasarten trennen, mit denen es gemengt vorkommen könnte.

**Bestimmung des Wassers in ammoniakalischen Verbindungen.** — Wenn man eine gewogene Menge eines Ammoniaksalzes durch eine gewogene Menge einer wasserfreien starken Base in der Hitze zersetzt, so findet man durch die Gewichtszunahme der hinzugesetzten Base die Menge der Säure, welche mit dem Ammoniak verbunden war, wenn diese Säure nicht eine durch die Hitze zerstörbare Verbindung mit der hinzugesetzten Base bildet. Der Gewichtsverlust besteht in der gemeinschaftlichen Menge von Wasser und Ammoniak.

Soll die Menge des Ammoniaks durch den Verlust, und die des entweichenden Wassers unmittelbar bestimmt werden, so verfährt man auf folgende Weise: Man schüttet so viel des ammoniakalischen Salzes, als man zur Untersuchung anwenden will, in einen kleinen Kolben, wie S. 510. abgebildet ist. Da dieser von sehr starkem Glase sein muſs, so kann man ihn nicht aus einer Glasröhre blasen, sondern muſs ihn aus der Glashütte nehmen. In Ermangelung eines solchen Kolbens bedient man sich einer kleinen Retorte. Wenn man das Gewicht des Kolbens oder der Retorte bestimmt hat, schüttet man eine beliebige Menge des fein geriebenen Salzes hinein, und reinigt den Hals des Gefäſses vermittelst der Fahne einer

Feder; dann wägt man zum zweiten Male, und erfährt so die Menge des Salzes, welche zur Untersuchung angewandt wird. Darauf thut man in den Kolben gepulverte reine Kalkerde, wozu sich am besten gebrannter carrarischer Marmor eignet; man nimmt davon etwas mehr als das doppelte Gewicht des ammoniakalischen Salzes. Es wird beides durch Schütteln des Kolbens so genau wie möglich zusammengemengt, und schnell das Gefäfs auf's Neue gewogen. Hierauf zieht man den Hals des Kolbens in eine feine Spitze, und biegt diese, so dafs dadurch die Form einer Retorte entsteht. Wendet man eine Retorte an, so wird der Hals derselben ebenfalls in eine Spitze ausgezogen. Nach dem Ausziehen des Halses wird der Kolben oder die Retorte zum vierten Male gewogen. Man verbindet dann den Hals durch eine Cautschuckröhre mit einer kleinen Vorlage *b*, auf die Weise, wie es S. 510. abgebildet ist. Diese Vorlage hat man mit ganzen Stücken Kalihydrats gefüllt, und mit einer kleinen Glasröhre *c*, welche ebenfalls mit Kalihydrat angefüllt ist, in Verbindung gestellt. Die Glasröhre *c* und die Vorlage *b* mit der Cautschuckröhre werden vor dem Versuche gewogen.

Wenn der Apparat zusammengestellt ist, erhitzt man die Glaskugel nach und nach, und verstärkt dann die Hitze so sehr wie möglich. Das Ammoniakgas entweicht sehr bald, ein Theil des Wassers wird aber hartnäckig von der überschüssig hinzugesetzten Kalkerde und dem entstandenen Kalkerdesalze zurückgehalten, und entweicht erst, wenn man die Glaskugel sehr stark erhitzt. Wenn die Glaskugel von sehr kleinem Umfange ist, so kann das Glühen über einer Spirituslampe mit doppeltem Luftzuge geschehen; bei gröfseren Gefäfsen geschieht dies in einem kleinen Ofen über freiem Kohlenfeuer. Nach dem Erkalten schneidet man den Hals der Retorte bei *d* ab, und bestimmt das Gewicht derselben. Die Vorlage wird mit der Glasröhre und der Spitze gleichfalls gewogen;

man trocknet dann die Spitze und wägt sie für sich allein. Das Gewicht derselben zieht man von dem der Vorlage und der Glasröhre ab, und rechnet es zu dem der Retorte hinzu. Der Verlust, den die Retorte durch das Glühen erlitten hat, besteht aus dem gemeinschaftlichen Gewichte des Ammoniaks und des Wassers. Die Gewichtszunahme, welche das Kalihydrat erhalten hat, zeigt die Menge des Wassers in dem zur Untersuchung angewandten ammoniakalischen Salze an; es ergiebt sich hieraus die Menge des Ammoniaks.

Bei diesem Versuche tritt der unangenehme Umstand ein, dafs manchmal zur gänzlichen Vertreibung des Wassers aus der Retorte eine so grofse Hitze erforderlich ist, dafs das Glas der Retorte oft dabei erweicht. Wird der Versuch in einem Ofen über freiem Feuer angestellt, so kann auch der Fall eintreten, dafs nach dem Erkalten die Retorte nicht mit der gehörigen Genauigkeit gewogen werden kann, was durchaus erforderlich ist. Da nun das Ammoniak schon vollständig beim Anfange der Operation bei einer geringeren Hitze ausgetrieben wird, und nur die vollständige Vertreibung des Wassers eine sehr grofse Hitze erfordert, so ist es weit zweckmäfsiger, den Versuch auf folgende Weise anzustellen: Man erhitzt die Retorte nur durch die Flamme einer Spirituslampe mit doppeltem Luftzuge, und bestimmt nach dem Erkalten das Gewicht derselben, so wie das der Vorlage und der Glasröhre, auf die Weise, wie es eben beschrieben worden ist. Aus dem Gewichtsverluste der Retorte ergiebt sich dann die ganze Menge des Ammoniaks und ein Theil des Wassergehalts, der durch das Kalihydrat absorbirt worden ist. Zieht man nun die Gewichtszunahme des Kalihydrats von dem Gewichtsverluste der Retorte ab, so erfährt man mit grofser Genauigkeit die Menge des Ammoniaks in dem zur Untersuchung angewandten Salze.

Wenn man mit kleinen Mengen eines ammoniakalischen Salzes, etwa nur mit Quantitäten von ein bis zwei

Grammen, arbeitet, so ist es nicht nöthig, die Vorlage *b* anzubringen; man kann dann den Hals der Retorte unmittelbar durch einen Kork in eine Röhre mit Kalihydrat leiten.

Besser als Kalkerde wendet man zu diesen Versuchen reines, frisch geglühtes und gepulvertes Bleioxyd an, da durch einen Ueberschufs desselben das Wasser lange nicht so festgehalten wird, wie durch Kalkerde, und daher durch eine geringe Hitze vollständig ausgetrieben werden kann.

Wenn man durch eine sehr starke Hitze alles Wasser aus dem rückständigen Kalkerde- oder Bleioxydsalze in der Retorte vertreibt, so könnte man zugleich die Menge des Wassers sowohl, als auch die des Ammoniaks unmittelbar bestimmen. Man müfste zu dem Ende den Hals der Retorte mit einer Glasröhre in Verbindung bringen, welche mit Kalihydrat angefüllt ist, und diese wieder durch eine Cautschuckröhre mit einer andern Glasröhre verbinden, welche mit geschmolzenem Chlorcalcium angefüllt ist. Beide Glasröhren müssen einzeln vor dem Versuche gewogen werden. Die Gewichtszunahme, welche das Kalihydrat erhält, würde dann die Menge des Wassers, und die, welche das Chlorcalcium erhalten hätte, die Menge des Ammoniaks in dem zur Untersuchung angewandten ammoniakalischen Salze anzeigen. Es ist jedoch noch nicht durch Versuche ausgemacht, ob auf diese Weise ein genaues Resultat erhalten wird.

In einigen Fällen kann man in einem Salze die gemeinschaftliche Menge des Wassers und des Ammoniaks durch den Gewichtsverlust finden, den das Salz beim Glühen erleidet. Dies findet bei einigen Doppelsalzen statt, welche ein Ammoniaksalz mit einem andern Salze mit feuerbeständiger Base bildet. Durch Glühen verbindet sich die Säure des Ammoniaksalzes mit dem Salze mit feuerbeständiger Base zu einem sauren Salze. Es ist dies z. B. der Fall bei Doppelsalzen von phosphorsaurem oder

arseniksaurem Ammoniak mit andern phosphorsauren und arseniksauren Salzen.

Auch bei ammoniakalischen Salzen, deren Säure selbst im reinen Zustande entweder ganz feuerbeständig ist, oder doch nur durch starkes Glühen zersetzt wird, kann durch schwaches Glühen in offenen Gefäſsen der gemeinschaftliche Gehalt an Wasser und Ammoniak bestimmt werden. Dies findet statt bei den Verbindungen des Ammoniaks mit der Titansäure, Molybdänsäure, Wolframsäure, Antimonsäure, antimonichten Säure, Tantalsäure u. s. w. In einigen wenigen dieser Verbindungen wird beim Glühen beim Ausschlusse der Luft durch Zersetzung des Ammoniaks die Säure in eine niedrige Oxydationsstufe verwandelt.

Nach den hier angeführten Methoden werden nicht nur die Verbindungen der Sauerstoffsäuren mit dem Ammoniak untersucht, sondern auch die der Wasserstoffsäuren mit dem Ammoniak. Obgleich letztere Verbindungen kein Krystallisationswasser enthalten, so wird bekanntlich doch aus diesen, wenn sie durch Basen zersetzt werden, durch den Sauerstoff derselben und den Wasserstoff der Säuren Wasser gebildet; es zeigen daher diese Verbindungen bei der quantitativen Bestimmung ihrer Bestandtheile dieselben Erscheinungen, wie die durch Sauerstoffsäuren gebildeten Ammoniaksalze.

Trennung des Wasserstoffs vom Chlor, Brom, Jod und Cyan. — Die Verbindung des Wasserstoffs mit Chlor, Brom, Jod und Cyan, oder die Chlorwasserstoffsäure, die Bromwasserstoffsäure, die Jodwasserstoffsäure und die Cyanwasserstoffsäure, werden in ihren Auflösungen in Wasser nach Methoden quantitativ bestimmt, die zum Theil im Vorhergehenden schon angegeben sind. Zur Fällung der Chlorwasserstoffsäure bedient man sich der salpetersauren Silberoxydauflösung. Auch zur Fällung der Brom-, Jod- und Cyanwasserstoffsäure kann diese angewandt werden. Wie die Verbindungen des Silbers mit Chlor, Brom und Jod ferner behandelt

rden müssen, ist schon oben, S. 166., 570. und 575.,
eführt worden. Was das Cyansilber betrifft, so kann
auf einem gewogenen Filtrum gesammelt, nach dem
ocknen gewogen, und aus der Menge desselben die der
anwasserstoffsäure berechnet werden; es ist indessen
n so sicher, das Cyansilber durch Glühen in Silber
verwandeln, um aus dem Gewichte desselben die Menge
Cyansilbers, und daraus das der Cyanwasserstoffsäure
berechnen. Hierbei würde es indessen nöthig sein,
s sich in der Auflösung, neben der Cyanwasserstoff-
re, nicht Chlorwasserstoffsäure befände. Die eben be-
riebene Methode der quantitativen Bestimmung der
anwasserstoffsäure giebt ein weit besseres Resultat als
e andere, obgleich diese häufiger angewandt wird. Nach
ser setzt man zu der wäfsrigen Cyanwasserstoffsäure
t eine Auflösung von Kali, worauf man eine Auflösung
n Eisen, welche Eisenoxyd und Eisenoxydul zugleich
hält, und zuletzt noch verdünnte Chlorwasserstoffsäure
zufügt; aus der Menge des entstandenen Berliner Blau's
d dann die Menge der Cyanwasserstoffsäure berech-
. Diese Methode giebt indessen immer unrichtige Re-
ate.

Ist Chlorwasserstoffsäure im gasförmigen Zustande mit
ern Gasarten gemengt, die in Wasser fast ganz unlös-
sind, so bedient man sich des Wassers zur Absorption
Chlorwasserstoffgases, von welchem es schnell voll-
dig absorbirt wird. Vom Kohlensäuregas kann es noch
die Weise getrennt werden, dafs man zu dem Gasge-
ge beider, durch das Quecksilber hindurch, Stücke von
ax bringt, welche das Chlorwasserstoffgas absorbiren,
gegen auf das Kohlensäuregas nicht einwirken.

Trennung des Wasserstoffs von der Kohle.
ennung der Kohlenwasserstoffgase von an-
n Gasarten. — Die Verbindungen der Kohle mit
Wasserstoff sind theils gasförmig, theils flüssig, theils
. Sie können oft mit einander gemengt vorkommen,

doch ist die Trennung derselben dann mit Schwierigkeiten verknüpft. Kommen die beiden gasförmigen Verbindungen der Kohle mit dem Wasserstoff, das Kohlenwasserstoffgas im Minimum von Kohle (Sumpfgas, Grubengas) und das im Maximum von Kohle (ölbildendes Gas) zusammen gemengt vor, wie dies der Fall ist bei dem Gasgemenge, das zur Erleuchtung gebraucht und durch Destillation der Steinkohlen und des Oeles erhalten wird, so trennt man sie, nach Henry (*Annales de Chimie et de Physique, T. XVIII. pag.* 72.), auf die Weise, daſs man sie mit Chlorgas behandelt. Das Chlorgas verbindet sich im Finstern nur mit dem ölbildenden Gase zu Chloräther, beim Sonnenschein verbindet es sich mit dem Sumpfgase zu Chlorwasserstoffsäure und zu Kohlensäure. Die Trennung der beiden Arten von Kohlenwasserstoffgas durch Chlor kann natürlich nur über Wasser, nicht über Quecksilber geschehen, weil durch dieses das Chlorgas absorbirt wird. Zuerst bringt man in eine graduirte Glasröhre über Wasser Chlorgas, und miſst das Volum desselben; darauf läſst man das zu untersuchende Gasgemenge, das zuvor in einer andern graduirten Glasröhre gemessen worden ist, zu dem Chlorgase steigen. Je mehr ölbildendes Gas in dem Gasgemenge enthalten ist, desto weniger Chlorgas ist nöthig, weil dann nur ein Volum desselben erfordert wird, um mit einem Volum des ölbildenden Gases Chloräther zu bilden. Damit die Wirkung des Chlors im Finstern geschehen kann, ist es am besten, über die Glasröhre ein Futteral von Pappe zu stellen. Geschieht der Versuch bei Kerzenlicht, so ist dies kaum nöthig. Wenn nun das Gemenge eine Viertelstunde gestanden hat, ist aller Chloräther abgeschieden. Es ergiebt sich dann aus der Raumverminderung das Volum des ölbildenden Gases, da dies die Hälfte vom Volum des verschwundenen Gases beträgt. Man setzt darauf das Gemenge den Sonnenstrahlen, oder bloſs dem Tageslichte aus, wobei sich das Sumpfgas durch das Chlor in Chlor-

stoffsäure, die sogleich vollständig vom Wasser auf- wird, und in Kohlensäure verwandelt. Es geschieht erwandlung durch Einwirkung der Sonnenstrahlen er, als durch das bloſse Tageslicht. Ist bei die- ersuche ein Uebermaaſs von Chlorgas angewandt n, so wird nach der Zersetzung das Gas, das aus nsäuregas und Chlorgas besteht, vollständig von ei- auflösung von Kali absorbirt. Dies ist nicht der wenn zu wenig Chlorgas hinzugesetzt worden ist, ch sich nur Kohlenoxydgas bildet, das durch Kali- ung nicht absorbirt wird, oder wenn in dem zur uchung angewandten Gasgemenge noch andere Gas- vorhanden waren. Es gehören vier Volum Chlor- zu, um ein Volum Kohlenwasserstoff im Minimum Kohle in Kohlensäure und in Chlorwasserstoffsäure rwandeln. — Diese Trennungsmethode kann nicht naue Resultate geben, wie man bei andern Gasver- n erhalten kann. Da der Versuch über Wasser an- llt werden muſs, so wird durch dieses Kohlensäure- nd Chlorgas aufgelöst, weshalb nicht das richtige n gemessen werden kann; nimmt man hingegen Was- as mit Chlor gesättigt ist, so bildet sich schon Chlor- wenn das zu untersuchende und schon gemessene menge hindurch geleitet wird. Ferner bildet sich Absorption des ölbildenden Gases etwas Chloräther- urch welches das Volum des im Finstern nicht ab- ten Gases etwas vergröſsert wird.

Entzündet man in einer Röhre, wie sie S. 647. be- ben worden ist, ein Volum des Kohlenwasserstoff- im Minimum von Kohle mit etwas mehr als dem lten Volum von Sauerstoffgas, vermittelst eines elec- n Funkens, so wird es vollständig in Wasser und nsäuregas verwandelt; das sich bildende Kohlensäu- hat ein eben so groſses Volum, wie das zur Un- hung angewandte Kohlenwasserstoffgas. Man be- t nach der Zersetzung das Volum des erhaltenen

Kohlensäuregases auf die bekannte Weise vermittelst Kalihydrats, und trennt es so vom überschüssig hinzugesetzten Sauerstoffgase.

Verbrennt man auf ähnliche Weise ein Volum Kohlenwasserstoffgas im Maximum von Kohle mit etwas mehr als dem dreifachen Volum Sauerstoffgas, so verwandelt sich dies ebenfalls vollständig in Wasser und in Kohlensäuregas; das Volum des sich bildenden Kohlensäuregases beträgt dann aber doppelt so viel, als das des angewandten Kohlenwasserstoffgases. — Besteht nun ein Gasgemenge aus beiden Arten von Kohlenwasserstoffgas, so kann man durch das Volum des erhaltenen Kohlensäuregases sehr gut das Verhältnifs der beiden gemengten Gasarten finden, wenn man vorher das Volum des Gemenges genau bestimmt hat. Man bringt nach der Zersetzung Kalihydrat in das Gas, und bestimmt aus der Raumverminderung das Volum des entstandenen Kohlensäuregases, das immer mehr betragen mufs, als das Volum des zur Untersuchung angewandten Gasgemenges. Der Ueberschufs entspricht nun gerade dem Volum des im Gasgemenge enthaltenen ölbildenden Gases, wodurch sich dann das des Sumpfgases ebenfalls ergiebt. Beträgt z. B. das Gasgemenge 50 Volum, und das des erhaltenen Kohlensäuregases 80 Volum, so enthält das Gasgemenge 30 Volum vom ölbildenden Gase und 20 Volum vom Sumpfgase.

Es ist indessen gefährlich, diesen Versuch anzustellen, besonders wenn sich in dem Gasgemenge viel ölbildendes Gas befindet. Die Zersetzung desselben geschieht nämlich mit einer so gewaltsamen Verpuffung, dafs die dicksten Röhren dadurch zertrümmert werden können. Es ist daher gut, nicht viel vom Gase mit einem Male zu verpuffen, und die Glasröhre vor der Verpuffung mit einem Tuche zu umwickeln.

Enthält das Gasgemenge freies Wasserstoffgas, so bekommt man durch diesen Versuch keine genaue Resultate.

Die

Die Gasgemenge, in welchen beide Arten von Koh-
wasserstoffgas enthalten sind, können aufser diesen bei-
ı Gasen noch freies Wasserstoffgas, Kohlenoxydgas,
hlensäuregas und Stickstoffgas enthalten. Solche Gas-
ıenge finden sich in den gasförmigen Producten der
stillation der Steinkohlen und unreiner fetter Körper,
lche zur Erleuchtung angewandt werden. Die genann-
Gasarten werden auf folgende Weise von einander
rennt: Man bestimmt zuerst das Volum des Gemen-
über Quecksilber, und läfst durch etwas befeuchtetes
lihydrat, das man vermittelst eines feinen Eisendrahtes
ch das Quecksilber in das Gas bringt, das Kohlensäure-
absorbiren. Das Kali wird dann wieder herausgenom-
n, und durch die Raumverminderung das Volum des
hlensäuregases bestimmt. Darauf bringt man Kalium
den oberen Theil der geneigten Glasröhre, und erhitzt
ses. Das Kalium verbindet sich mit dem Kohlen-
ydgase, wenn es in hinreichender Menge angewandt
orden ist, ohne auf die andern Gasarten zu wirken.
ırch die entstandene Raumverminderung bestimmt man
s Volum des Kohlenoxydgases. Ein gemessenes Vo-
n des rückständigen Gases behandelt man darauf über
'asser im Finstern mit Chlorgas auf die Weise, wie es
en gezeigt worden ist, wodurch nur das ölbildende Gas
sorbirt wird; das rückständige Gas wird dann mit Chlor-
s beim Zutritt des Tageslichtes behandelt, wodurch die-
s sich mit dem Sumpfgase und Wasserstoffgase verbin-
t. Man vermeidet hierbei den Zutritt der Sonnenstrah-
ı, weil durch diese eine Explosion entstehen kann,
nn sich viel freies Wasserstoffgas im Gemenge befin-
t. Das Sumpfgas hinterläfst Kohlensäuregas; die aus
sem Gase und dem Wasserstoffgase durch das Chlor
h bildende Chlorwasserstoffsäure wird durch das Was-
r absorbirt. Das rückständige Gas schüttelt man mit
ıecksilber, wodurch das freie Chlorgas absorbirt wird.
rauf läfst man auf die bekannte Weise das Kohlen-
ı.

säuregas durch Kali absorbiren, und bestimmt das Volum desselben. Hierdurch erfährt man die Menge des Sumpfgases, da das Volum desselben eben so grofs ist, als das des gebildeten Kohlensäuregases. Der Rückstand besteht aus Stickstoffgas, das nun gemessen wird; das Volum des Wasserstoffgases ergiebt sich durch den Verlust. — Es versteht sich, dafs dieses Verfahren Resultate giebt, die sich der Wahrheit nur ziemlich, und oft ziemlich entfernt nähern. Da indessen die Untersuchung solcher Gasarten fast immer nur eines technischen Zweckes wegen angestellt wird, so ist das erhaltene Resultat zu diesem Zwecke hinreichend genau.

Ist Kohlenwasserstoffgas nicht mit allen diesen Gasarten, sondern nur mit einigen derselben gemengt, so kann die Analyse auf eine einfachere Weise geschehen. Das Sumpfgas enthält gewöhnlich, aufser Kohlenwasserstoffgas im Minimum von Kohle, noch Kohlensäuregas und atmosphärische Luft, oder vielmehr Stickstoffgas und Sauerstoffgas. Das Volum des Kohlensäuregases findet man durch Absorption vermittelst Kali; das Volum des Sauerstoffgases findet man in diesem Falle am besten und hinlänglich genau durch Absorption vermittelst Phosphor, den man, nach Hinwegnahme des Kali's, in den oberen Theil der Glasröhre bringt. Läfst man dann das Kohlenwasserstoffgas sich beim Tageslicht durch Chlorgas über Wasser zersetzen, so bleibt, nach Hinwegnahme des gebildeten Kohlensäuregases und des überschüssigen Chlorgases vermittelst Kali, das Stickstoffgas übrig.

Um in den vielen Verbindungen der Kohle mit dem Wasserstoff die Menge beider zu bestimmen, ist es am besten, die Verbindung, sie mag nun fest, flüssig, oder selbst gasförmig sein, durch Verbrennen vermittelst Kupferoxyds in Wasser und Kohlensäure zu verwandeln. — Die Methode, die man dabei befolgen mufs, wird weiter unten ausführlich beschrieben werden.

Trennung des Wasserstoffs vom Phosphor.

Die Verbindungen des Phosphors mit dem Wasser-
ff, welche gasförmig sind, können am besten auf die
eise untersucht werden, dafs man sie über eine gewo-
ie Menge von trockenem Kupferchlorid oder Schwe-
kupfer leitet, während dieses sehr schwach erhitzt wird.
r Wasserstoff des Phosphorwasserstoffgases bildet dann
dem Chlor Chlorwasserstoffgas, oder mit dem Schwe-
Schwefelwasserstoffgas, welches entweicht, während
h die ganze Menge des Phosphors mit dem Kupfer zu
osphorkupfer verbindet. Aus dem Gewichte des er-
tenen Phosphorkupfers, in welchem die Menge des
pfers bekannt ist, weil zum Versuche eine gewogene
enge von Chlor- oder Schwefelkupfer genommen wurde,
rechnet man die Zusammensetzung des Phosphorwasser-
ffgases. Das aus alkalischen Auflösungen und Phos-
or durch Kochen bereitete Phosphorwasserstoffgas ent-
lt immer Wasserstoffgas, das nur mit demselben ge-
engt ist. Das Schwefelkupfer wird indessen gar nicht
m Wasserstoffgase angegriffen, und das Chlorkupfer
st bei einer gröfseren Erhitzung, als zum Versuche er-
rdert wird, so wie dies auch beim gebildeten Phosphor-
pfer der Fall ist.

Um das Phosphorwasserstoffgas vom beigemengten
asserstoffgase zu trennen und die Menge des letzteren
bestimmen, bedient man sich einer concentrirten Auf-
sung von salpetersaurem Silberoxyd, oder von Queck-
berchlorid, welche das Phosphorwasserstoffgas absor-
ren und das demselben beigemengte Wasserstoffgas hin-
lassen. In diesen Fällen mufs man die Gase über Was-
r behandeln. Soll es über Quecksilber geschehen, so
ufs man dazu eine concentrirte Auflösung von schwe-
saurem Kupferoxyd anwenden, durch welche indessen
e Phosphorwasserstoffgase weit langsamer zersetzt wer-
n, als durch die Auflösungen der genannten Salze.

Trennung des Wasserstoffs vom Schwefel.
Die gasförmige Verbindung des Schwefels mit dem

Wasserstoff, das Schwefelwasserstoffgas, wird seiner Menge nach auf eine Weise bestimmt, die schon oben, S. 358., angegeben ist. Will man das Volum desselben in einem Gasgemenge bestimmen, so kann man es durch mehrere Substanzen vollständig absorbiren lassen. Am besten geschieht dies auf dieselbe Weise, wie beim Kohlensäuregase, vermittelst eines Stückes befeuchteten Kalihydrats, welches man an einem dünnen Eisendrahte durch das Quecksilber in das Gasgemenge bringt; das Schwefelwasserstoffgas wird vollständig dadurch absorbirt.

Sind indessen in dem Gemenge noch andere Gase, welche ebenfalls vollständig durch das Kalihydrat absorbirt werden, wie z. B. Kohlensäuregas, oder einige gasförmige Säuren, so bedient man sich zur Absorption des Schwefelwasserstoffgases des stark mit Essigsäure befeuchteten essigsauren Bleioxyds; man kann statt dessen auch eine concentrirte Auflösung von essigsaurem Bleioxyd, zu welcher Essigsäure gesetzt worden ist, anwenden. Hiervon wird das Kohlensäuregas nicht absorbirt. — Eine andere zweckmäfsigere Methode der Trennung des Schwefelwasserstoffgases von dem Kohlensäuregase hat Gay-Lussac angegeben (*Annales de Chimie et de Physique, T. LXIII. pag.* 333.). Nachdem man das Gemenge beider gemessen hat, nimmt man einen Glasstab, der etwas länger ist, als die eingetheilte Glasröhre, in welcher die Gase enthalten sind. Ungefähr den dritten Theil seiner Länge überzieht man den Glasstab mit Kleister, wälzt ihn darauf in fein gepulvertes Mangansuperoxyd, das auf dem Kleister haften bleibt, und bringt das überzogene Ende des Glasstabes in die Glasröhre. In einigen Minuten ist das Schwefelwasserstoffgas vollständig absorbirt. Wenn zu viel Schwefelwasserstoffgas vorhanden ist, kann man den Glasstab herausziehen, ihn von Neuem überziehen, und ihn zum zweiten Male in die Glasröhre bringen. Das Kohlensäuregas bleibt zurück und kann seinem Volum nach bestimmt werden.

Ist Chlorwasserstoffgas und Schwefelwasserstoffgas
Gemenge enthalten, so könnte man sich zur Tren-
ng einer sehr kleinen Menge von Wasser bedienen,
lche das Chlorwasserstoffgas leicht auflöst, das Schwe-
wasserstoffgas aber nur in einer weit geringeren Menge
nimmt. Da indessen das Schwefelwasserstoffgas auch
ht unlöslich in Wasser ist, so bedient man sich am be-
n des Borax zur Trennung beider Gasarten, dessen Ge-
uch von Cluzel (*Annales de Chimie, T. LXXXIV.*
g. 110.) vorgeschlagen ist. Dieser absorbirt langsam
Chlorwasserstoffgas, wenn man ihn auch in Stücken
wendet. Da der Borax nur alle stark sauren Gase ab-
birt, so kann man sich desselben auch zur Trennung
s schweflichtsauren Gases vom Kohlensäuregase bedie-
n; doch ist die Methode, beide Gasarten durch braunes
eioxyd auf die Weise zu trennen, wie es oben, S. 489.,
zeigt worden ist, dieser vorzuziehen (S. Nachträge).

Bei allen Versuchen mit Schwefelwasserstoffgas über
ecksilber mufs berücksichtigt werden, dafs dieses Gas
hon in der Kälte durch das Quecksilber langsam zersetzt
ird, indem dieses Schwefel aufnimmt und Wasserstoff-
s zurückläfst; das Volum bleibt dabei unverändert.

Wenn sich Schwefelwasserstoff in einer Flüssigkeit
fgelöst befindet, so ist es am besten, die Menge des-
lben auf die Weise zu bestimmen, dafs man zu der
üssigkeit die Auflösung von einem metallischen Oxyde
tzt, mit welchem der Schwefelwasserstoff ein unlösli-
es Schwefelmetall bildet. Man kann sich hierzu einer
uflösung von salpetersaurem Silberoxyd, oder von Ku-
erchlorid bedienen; weniger gut ist es, essigsaures Blei-
yd hierzu anzuwenden. Hat man das Schwefelmetall
gesondert, so thut man wohl, das erhaltene Schwefel-
lber oder Schwefelkupfer vollständig durch rauchende
lpetersäure zu oxydiren. Die entstandene Schwefel-
ure wird dann durch ein Baryterdesalz als schwefel-
ure Baryterde gefällt; man bestimmt das Gewicht der-

selben und berechnet daraus die Menge des Schwefelwasserstoffs. — Diese Methode ist in jeder Hinsicht der vorzuziehen, nach welcher aus dem Gewichte des Schwefelmetalles die Menge des Schwefelwasserstoffs berechnet wird. Denn bei Gegenwart von Chlormetallen könnte durch die salpetersaure Silberoxydauflösung zugleich mit dem Schwefelsilber auch Chlorsilber gefällt werden; man würde dies zwar durch Zusatz von Ammoniak verhindern können, doch könnten hierdurch wieder andere Stoffe niedergeschlagen werden. Wie man sich dieser Methode bedienen mufs, um das Schwefelwasserstoffgas in einem Mineralwasser zu bestimmen, ist oben, S. 642, angeführt worden.

Trennung des Wasserstoffs vom Selen und Tellur. — Die gasförmigen Verbindungen des Selens und des Tellurs mit dem Wasserstoff haben mit dem Schwefelwasserstoffgase viel Aehnlichkeit, so dafs sie auf ähnliche Weise, wie dieses, von anderen Gasarten getrennt und ihrer Menge nach bestimmt werden können.

Analyse der organischen Substanzen. — Es bleibt nun noch übrig, von der quantitativen Bestimmung der festen, flüssigen und auch der gasförmigen wasserstoffhaltigen Substanzen zu reden, die aufser Wasserstoff noch Kohle und Sauerstoff, oder auch Kohle, Sauerstoff und Stickstoff enthalten. Es sind dies die sogenannten organischen Substanzen. Die Kenntnifs der Zusammensetzung derselben hat besonders in neueren Zeiten ein grofses wissenschaftliches Interesse erhalten.

Es kann in diesem Handbuche nicht von der Zerlegung der organischen Körper in ihre sogenannten näheren Bestandtheile die Rede sein, sondern nur erörtert werden, wie man sie in ihre sogenannten entfernteren Bestandtheile am genauesten zerlegt. Dies geschieht auf die Weise, dafs man die elementaren Stoffe oxydirt: der Wasserstoff wird in Wasser, und die Kohle in Kohlensäure verwandelt und als Kohlensäuregas bestimmt; nur

der Stickstoff wird dabei nicht oxydirt, sondern als Stickstoffgas erhalten. Hat man die Menge des gebildeten Wassers und die des Kohlensäuregases gewogen, und das Volum des erhaltenen Stickstoffgases gemessen, so kann man daraus die Zusammensetzung der zur Untersuchung angewandten Substanz finden, wenn man, wie dies fast immer am besten geschieht, den Sauerstoffgehalt aus dem Verluste bestimmt.

Die Analyse der Substanzen, welche keinen Stickstoff enthalten, ist einfacher, als die der stickstoffhaltigen; auch giebt erstere weit genauere Resultate, als die der letzteren. Besonders schwierig ist die Bestimmung des Stickstoffgehalts bei den Substanzen, deren Stickstoffgehalt sehr gering ist.

Gay-Lussac und Thénard, so wie Berzelius, bedienten sich früher zu der Verbrennung der organischen Substanzen des chlorsauren Kali's, welches indessen jetzt nicht mehr angewandt wird. Es wurde die zu untersuchende Substanz damit zusammengemengt und geglüht, wobei sich die einzelnen Bestandtheile durch das aus dem chlorsauren Kali frei werdende Sauerstoffgas oxydirten. Gay-Lussac und Thénard, welche die ersten genauen Analysen in dieser Art anstellten, wandten hierbei ein sehr sinnreich von ihnen erdachtes Instrument an (*Recherches physico-chimiques, T. II. pag.* 269.). Da man indessen bei dieser Methode das entstehende Wasser nicht unmittelbar wägen kann, sondern das Gewicht desselben aus dem Verluste bestimmen mufs, so läfst sich auf diese Weise der Wasserstoffgehalt der Substanz mit weit minderer Genauigkeit bestimmen, als durch Wägen des gebildeten Wassers. Es haben daher die Erfinder selbst sich später dieses Instrumentes nicht mehr bedient.

Berzelius bediente sich zuerst gläserner Verbrennungsröhren, in welchen er die organischen Substanzen entweder allein, oder häufiger an eine Base, gewöhnlich an Bleioxyd gebunden, früher durch chlorsaures Kali, ge-

mengt mit dem 10- bis 12fachen vom Chlornatrium, später, nach Gay-Lussac's Vorschlag, durch Kupferoxyd verbrannte, worauf er das Gewicht des gebildeten Wassers und der Kohlensäure bestimmte.

Th. v. Saussure wandte zu den Analysen stickstofffreier Körper, statt des chlorsauren Kali's oder des Kupferoxyds, das Sauerstoffgas an. Da dieses sein Volum nicht ändert, wenn es sich in Kohlensäuregas verwandelt, so kann man hier aus der Raumverminderung nach der Verbrennung auf den Gehalt an Wasserstoff schliefsen.

Prout (*Philosophical Transactions* 1827, *part. II. pag.* 355.) und Hermann (Poggendorff's Annalen, Bd. XVIII. S. 368.) bedienten sich zu diesen Analysen eines Apparates, in welchem die zu untersuchenden Substanzen mit Kupferoxyd verbrannt werden, und der zugleich ein bestimmtes Volum von Sauerstoffgas enthielt, welches nachher über das Kupferoxyd hin und her geleitet wurde, so dafs wiederum alles durch die organische Substanz reducirte Kupfer sich in Oxyd verwandelte. Enthält eine Substanz Sauerstoff und Wasserstoff in dem Verhältnifs, um Wasser zu bilden, so wird das Volum des angewandten Sauerstoffgases nicht verändert; ist Sauerstoff im Ueberschusse, so ist das Volum des Sauerstoffgases nach dem Versuche gröfser; ist hingegen Wasserstoff im Ueberschusse, so ist es kleiner. — Ein sehr guter Apparat, nach einem ähnlichen Princip, ist auch von Brunner (Poggendorff's Annal., Bd. XXVI. S. 497.) beschrieben worden.

Die Einrichtung indessen, welche jetzt wohl von den meisten Chemikern für die Elementaranalyse organischer Substanzen angenommen worden ist, und welche sich, nach dem Urtheil derselben, als die einfachste und daher beste, bequemste und zweckmäfsigste nun schon seit geraumer Zeit bewährt hat, ist die von Liebig. Nach keiner andern kann sie vielleicht mit geringeren Umständen,

kürzerer Zeit und mit gröſserer Genauigkeit ausgeführt
erden. Ich werde mich daher, einige unwesentliche
odificationen abgerechnet, nur auf die Beschreibung sei-
s Apparates ausführlicher einlassen.

Der Gang der Untersuchung ist ein anderer, wenn
e zu untersuchende Substanz bloſs aus Kohle, Wasser-
off und Sauerstoff besteht, oder wenn sie auſser die-
n noch Stickstoff enthält. Es soll zuerst von der Ana-
se der stickstofffreien organischen Substanzen geredet
erden.

Die organischen Substanzen, welche der Analyse un-
rworfen werden, sind theils im festen, theils im flüssi-
en Zustande; theils sind sie sehr, theils gar nicht flüchtig.

Sind sie im festen Zustande und nicht sehr flüchti-
er Natur, so wendet man zur Untersuchung eine Menge
n, die in den meisten Fällen das Gewicht eines halben
rammen nicht übersteigt, in vielen noch geringer sein
ann. Ist hingegen der Wasserstoffgehalt, und beson-
ers der Gehalt an Kohle in der zu untersuchenden Sub-
anz sehr gering, so werden in diesen besonderen Fäl-
n gröſsere Mengen, bisweilen sogar 2 bis 3 Grammen,
r Untersuchung angewandt. Hat die Substanz die Ei-
enschaft einer Säure, und verbindet sie sich mit feuer-
eständigen unorganischen Basen nach bestimmten Ver-
ältnissen, so wählt man eine salzartige Verbindung der
ubstanz zur Untersuchung (nur nicht die mit einem feuer-
eständigen Alkali oder einer alkalischen Erde), nachdem
an in derselben auf eine Art, welche weiter unten ent-
ickelt werden soll, genau die Menge der organischen
ubstanz bestimmt hat.

Die wichtigste Bedingung ist, die organische Sub-
tanz in dem höchsten Grade der Reinheit anzuwenden.
Die wichtigste Verunreinigung, von welcher namentlich
die pulverförmigen organischen Substanzen, wie fast alle
Pulver überhaupt, am schwersten zu befreien sind, ist hy-
roscopische Feuchtigkeit. Man muſs die Substanz zum

höchsten Grade der Trockenheit bringen, oder wendet man sie mit einem bestimmten Wassergehalte an, so mufs aufser diesem kein hygroscopisches Wasser vorhanden sein.

Es ist schon im Vorhergehenden, S. 596. u. d. f., ausführlich erwähnt worden, auf welche Weise man in Substanzen den Wassergehalt bestimmt, und wie dieselben von ihrem hygroscopischen Wasser zu befreien sind. Behält eine organische Substanz, wie dies sehr häufig der Fall ist, sehr hartnäckig Wasser, so kann dies in den meisten Fällen durch einen lange anhaltenden Strom von trockener, besonders aber von trockener heifser Luft vollkommen entfernt werden. Man wendet dazu einen Apparat an, wie er S. 603. beschrieben worden ist. Man mufs hierbei alle Aufmerksamkeit anwenden, und nichts unterlassen, bis man die vollkommenste Ueberzeugung erhalten hat, dafs der Zweck der völligen Austrocknung erreicht ist. Man sieht dies, wenn sich im Anfange der Röhre *D*, und unmittelbar vor derselben (S. 604.), kein Wasser mehr verdichtet. Wenn man den Apparat mit der auszutrocknenden Substanz gewogen hat, so setzt man so lange das Austrocknen fort, bis er bei zwei hinter einander erfolgten Wägungen nichts an Gewicht verloren hat.

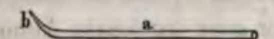
Um noch bestimmter von der vollkommenen Trokkenheit der Substanz überzeugt zu sein, schüttet man eine kleine Menge derselben, nachdem sich ihr Gewicht nicht mehr verändert hat, in ein langes, schmales, vollkommen trocknes Reagensglas, und setzt sie, vermittelst der Flamme einer kleinen Spirituslampe, einer höheren Temperatur aus, die aber doch nicht so hoch sein darf, dafs dadurch eine Zersetzung erfolgt. Bemerkt man durchaus nicht den kleinsten Beschlag von Wasser, so kann man ziemlich von der völligen Trockenheit der Substanz überzeugt sein; im entgegengesetzten Falle mufs das Wasserbad oder das Chlorcalciumbad mit einem Bade vertauscht wer-

en, durch welches man eine höhere Temperatur errei-
hen kann, wie z. B. mit einem Sandbade, und mufs mit
em Darüberleiten der trockenen Luft fortfahren.

Fette und harzige Körper, letztere selbst im fein ge-
ulverten Zustande, ziehen keine Feuchtigkeit an, und
iese Substanzen können daher mit besonderer Genauig-
eit abgewogen werden.

Nach dem vollständigen Trocknen der Substanz erst
ägt man die Quantität davon ab, die zur Untersuchung
erwendet werden soll. Dies kann am besten in einem
icht zu kleinen, aber dünnen und daher leichten Platin-
egel mit aufgelegtem Deckel geschehen, der vorher ge-
au tarirt worden ist. Wenn der Deckel des Tiegels
ut pafst, so ändert die Substanz während der kurzen
eit des Abwägens ihr Gewicht nicht.

Die Substanz wird, wenn es sein kann, immer im
epulverten Zustande angewendet. Das Pulver wird dar-
uf innig mit ungefähr 30 bis 40 Grammen fein zerriebe-
em und vorher durchgeglühtem Kupferoxyd gemengt und
a eine Glasröhre gethan. Man wählt dazu eine Röhre
on starkem, schwer schmelzbarem, bleifreiem und gut ab-
ekühltem Glase, welches eine starke Rothglühhitze, ohne
u schmelzen, ertragen kann, und bei nicht zu unvorsich-
igem und zu starkem Erwärmen und nachherigem Erkal-
en nicht springt. Im östlichen Deutschland, wo man sich
ast allgemein des Kaliglases bedient, kann man Glasröh-
en von dieser Art weit leichter erhalten, als im westli-
hen Deutschland, in Frankreich und in England, wo Na-
ronglas angewandt wird. Die Röhre *a* hat eine Länge




on ungefähr 18 bis 20 Zoll, und einen Durchmesser von
 bis 5 Linien. Sie ist an dem einen Ende zu einer in
ie Höhe stehenden Spitze *b* ausgezogen.

Nach dem Mengen wird die Röhre nach und nach

stark erhitzt, wodurch der Wasserstoffgehalt der Sul
in Wasser, und der Kohlegehalt derselben in K
säure, vermittelst des Sauerstoffs des Kupferoxyds
wandelt wird. Dies wird dafür zum Theil zu O
zum Theil zu Metall reducirt. Das erzeugte Wass
die Kohlensäure werden gewogen und aus dem Ge
der Gehalt an Wasserstoff und an Kohle in de
stanz berechnet. Der Gehalt an Sauerstoff in de
findet sich durch den Verlust.

Die Verbrennungsröhre mufs, ehe man das G
hineinschüttet, vollkommen rein und trocken gemac
den sein. Zu diesem Ende wird sie mit einem
und starken Drahte, um welchen man an einen
Löschpapier gewickelt hat, gut ausgewischt; man
sie darauf heifs, und indem man eine lange engere
bis an das Ende der Verbrennungsröhre steckt, u
mittelst derselben Luft mit dem Munde herauszie
den die letzten Spuren der Feuchtigkeit weggeno

Ehe man die Substanz zur Untersuchung abwä
das Kupferoxyd, das zur Verbrennung dienen sol
durchgeglüht. Man nimmt so viel davon, dafs es
allein beinahe, aber nicht ganz vollständig den
der Röhre ausfüllt. Man thut es in zwei kleine
lantiegel, und glüht es auf zwei Spirituslampen m
peltem Luftzuge stark aus. Man setzt diese Tiege
man sie noch warm von den Lampen nimmt, a
passende Zuckergläser, in welche man etwas Que
gegossen hat, und die in einer Schale mit conce
Schwefelsäure stehen, worauf man über diese eine
stellt. Auf diese Weise verhindert man, indem m
Kupferoxyd in einer ganz trockenen Atmosphäre e
läfst, dafs es Feuchtigkeit anzieht.

Von dem beinahe völlig erkalteten Oxyde
man etwas und mengt es sehr innig mit der un
Zeit abgewogenen Substanz in dem Platintiegel
indem man es mit einem glatten Glasstabe sehr

... weißen Substanzen kann ...
en, wenn die Mengung vollendet ist. ...
nach und nach mehr Kupferoxyd hinzu ...
viel, als man in den Platintiegel ...
r, daſs man es noch gut und ...
menge mengen kann.

Unterdessen hat man ...
it zwischen ...

ndessen ...

stark erhitzt, wodurch der Wasserstoffgehalt der Substanz in Wasser, und der Kohlegehalt derselben in Kohlensäure, vermittelst des Sauerstoffs des Kupferoxyds, verwandelt wird. Dies wird dafür zum Theil zu Oxydul, zum Theil zu Metall reducirt. Das erzeugte Wasser und die Kohlensäure werden gewogen und aus dem Gewichte der Gehalt an Wasserstoff und an Kohle in der Substanz berechnet. Der Gehalt an Sauerstoff in derselben findet sich durch den Verlust.

Die Verbrennungsröhre mufs, ehe man das Gemenge hineinschüttet, vollkommen rein und trocken gemacht worden sein. Zu diesem Ende wird sie mit einem dicken und starken Drahte, um welchen man an einem Ende Löschpapier gewickelt hat, gut ausgewischt; man macht sie darauf heifs, und indem man eine lange engere Röhre bis an das Ende der Verbrennungsröhre steckt, und vermittelst derselben Luft mit dem Munde herauszieht, werden die letzten Spuren der Feuchtigkeit weggenommen.

Ehe man die Substanz zur Untersuchung abwägt, wird das Kupferoxyd, das zur Verbrennung dienen soll, frisch durchgeglüht. Man nimmt so viel davon, dafs es für sich allein beinahe, aber nicht ganz vollständig den Raum der Röhre ausfüllt. Man thut es in zwei kleine Porcellantiegel, und glüht es auf zwei Spirituslampen mit doppeltem Luftzuge stark aus. Man setzt diese Tiegel, wenn man sie noch warm von den Lampen nimmt, auf zwei passende Zuckergläser, in welche man etwas Quecksilber gegossen hat, und die in einer Schale mit concentrirter Schwefelsäure stehen, worauf man über diese eine Glocke stellt. Auf diese Weise verhindert man, indem man das Kupferoxyd in einer ganz trockenen Atmosphäre erkalten läfst, dafs es Feuchtigkeit anzieht.

Von dem beinahe völlig erkalteten Oxyde nimmt man etwas und mengt es sehr innig mit der unter der Zeit abgewogenen Substanz in dem Platintiegel selbst, indem man es mit einem glatten Glasstabe sehr gut zu-

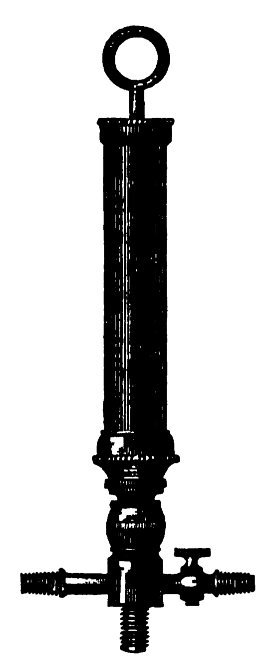
sammenrührt. Bei weifsen Substanzen kann man leicht sehen, wenn die Mengung vollendet ist. Man setzt darauf nach und nach mehr Kupferoxyd hinzu, und zwar so viel, als man in den Platintiegel bringen kann, so aber, dafs man es noch gut und innig mit dem frühern Gemenge mengen kann.

Unterdessen hat man die Verbrennungsröhre senkrecht zwischen die Backen eines Halters geklemmt, und einen kleinen Trichter mit möglichst weitem und kurzem Halse darauf gestellt. Durch denselben schüttet man zuerst so viel reines und noch warmes Kupferoxyd, dafs es ungefähr einen halben Zoll Raum in dem unteren Theile einnimmt. Damit es nicht in die Spitze *b* falle, und den Raum derselben erfülle, bringt man vor dem Einschütten des Kupferoxyds etwas durchgeglühtes dünnes Kupferblech so in die Röhre, dafs es vor der Spitze zu liegen kommt. Ueber das Kupferoxyd schüttet man etwas von dem Gemenge im Platintiegel durch den Trichter in die Röhre, doch verhütet man dabei möglichst ein Stäuben; darauf bringt man etwas weniges reines Kupferoxyd hinein, und dann wieder etwas vom Gemenge, worauf man in dem Maafse, dafs der Inhalt des Platintiegels geringer wird, zu demselben wieder Kupferoxyd mischt, so dafs man zuletzt das reine, sehr viel Kupferoxyd enthaltende Gemenge durch den Trichter in die Röhre schüttet. Man mufs so viel von reinem Kupferoxyd zurückbehalten, dafs es ungefähr etwas mehr als einen Zoll Raum in der Röhre einnehmen kann. Mit demselben reinigt man den Tiegel, so wie auch den Trichter, nach und nach vollkommen, so dafs noch etwas übrig bleibt, was den obersten Theil der Röhre einnimmt.

Auf diese Weise vermeidet man ein Mengen der Substanz mit dem Kupferoxyd in einem Mörser. Die meisten organischen Substanzen können auf die beschriebene Weise innig genug mit dem Kupferoxyd gemengt werden. Ist indessen eine noch innigere Mengung durchaus noth-

wendig, wie dies gar nicht selten der Fall, so geschieht diese in einem Agatmörser, der vorher etwas erwärmt worden ist. In diesen bringt man zuerst etwas Kupferoxyd, und reibt dies mit der ganzen Menge der organischen Substanz so innig wie möglich zusammen, worauf man nach und nach alles Oxyd hinzufügt, was mit der Substanz gemischt werden soll. Nachdem in die Röhre, wie zuvor, eine ½ Zoll hohe Schicht Oxyd gebracht worden, schüttet man das Gemenge in dieselbe; worauf man den Tiegel und den Mörser mit dem noch übrig gebliebenen Oxyd reinigt, welches man als oberste Schicht in die Röhre bringt.

Weil während des Mengens, besonders wenn dasselbe langsam geschehen ist, Spuren von Feuchtigkeit von dem Gemenge angezogen werden könnten, da gerade das Kupferoxyd leichter als sehr viele andere pulverförmige Körper hygroscopische Feuchtigkeit anzieht, wodurch der Wasserstoffgehalt der Substanz zu hoch ausfallen würde, so bedient man sich zur Entfernung derselben einer kleinen Handluftpumpe, die von Gay-Lussac erfunden ist (Poggendorff's Annalen, Band XXVI. S. 330.). Sie ist, in beistehender Figur im Drittel der natürlichen Gröfse abgebildet, mit gewöhnlichen Blasenventilen versehen, und endigt unten in eine starke Schraube zum Festschrauben beim Gebrauche.



Die Pumpe wird in Verbindung mit der auszutrocknenden Verbrennungsröhre *a*, welche vermittelst eines wohlschlie-

Korkes mit einer, mit Chlorcalcium angefüllten
e *b* verbunden ist, auf die Weise in Verbindung
vie es beistehende Figur zeigt. Die Röhre *b* ist




rch eine Cautschuckröhre an die Pumpe befestigt.
beiden Enden ist vor das Chlorcalcium etwas
umwolle gesteckt. c ist eine etwa 30 Zoll lange
e, oben mittelst eines kurzen, weiten Röhren-
n die Pumpe befestigt und unten in Quecksilber
. Sie hat keinen andern Zweck, als sich durch
gen des Quecksilbers zu versichern, dafs alle Caut-
und Korkverbindungen richtig schliefsen, und
tfernt, sobald die Pumpe in Thätigkeit gesetzt
Ian kann sie selbst ganz entbehren, indem man
iger Uebung schon aus der Leichtigkeit, womit
schehener Auspumpung beim Oeffnen des Hahnes
uft eindringt, das vollkommene Schliefsen aller
ungen beurtheilen kann.

t ein auf den Tisch geschraubter, starker hölzer-
, auf welchem die Pumpe mit ihrer Schraube be-
t.

dem Auspumpen der Verbrennungsröhre geht mit
zugleich die in dem mit der organischen Sub-
nengten Kupferoxyd enthaltene Feuchtigkeit fort,
cher nach und nach die letzte Spur entfernt wird,
an durch wiederholtes Auspumpen und Oeffnen
nes *d* Luft wieder zuläfst, die durch Chlorcal-
rocknet worden ist.

Bei dem Auspumpen mufs besonders im Anfange mit Vorsicht verfahren werden, indem durch ein zu plötzliches und heftiges Pumpen Kupferoxyd aus der Röhre *a* in die Röhre *b* durch die ausgepumpte Luft geschleudert werden könnte. Es ist daher auch nöthig, dafs die Verbrennungsröhre nicht zu sehr mit dem Gemenge angefüllt sei, sondern dafs über demselben ein geringer leerer Raum bleibt, wie es im Holzschnitte angegeben worden ist. Zweckmäfsig ist es, um das Herausschleudern des Kupferoxyds zu verhindern, aufser der erwähnten Vorsicht, noch oxydirte Kupferspähne, welche ihre Form noch behalten haben, in den vordersten Theil der Verbrennungsröhre zu bringen.

Es ist einleuchtend, dafs man bei Substanzen, bei denen man durch die Wärme keinen Verlust zu befürchten hat, die Austreibung der Feuchtigkeit sehr befördern kann, wenn man die Verbrennungsröhre in ein Blechrohr mit heifsem Wasser oder Sande steckt.

Wenn man die hygroscopische Feuchtigkeit aus der Verbrennungsröhre *a* entfernt hat, wird dieselbe durch einen Kork mit einer Röhre *c* mit geschmolzenem Chlorcalcium schnell verbunden, und nachdem die Verbrennungsröhre in einen kleinen Verbrennungsofen gelegt worden ist, wird die Röhre *c* mit einem Apparate *d*, welcher




eine sehr concentrirte Auflösung von Kalihydrat zur Absorption der Kohlensäure enthält, in Verbindung gesetzt. *e* ist eine Röhre mit geschmolzenem Kalihydrat, welche, wie weiter unten noch erörtert werden wird, in den meisten Fällen nicht angewandt zu werden braucht. Alle Ver-

Verbindungen der Röhren sind mit Cautschuckröhren bewerkstelligt. — Der kleine Verbrennungsofen besteht aus Eisenblech; er ist hinten offen, und die Verbrennungsröhre geht durch ein Loch in der vordern Wand. Er ist unten mit einem Roste versehen; die Röhre liegt auf aufrecht stehenden kleinen Eisenblechen, welche Einschnitte haben, damit sie sicher liegen kann. Die Lage des Ofens ist nicht eine vollkommen horizontale, sondern durch eine kleine Unterlage wird derselbe, wie es die Figur zeigt, etwas geneigt gestellt.

Die Röhre *c* ist, so wie der Apparat mit der Kaliauflösung, genau gewogen. Letzterer hat gewöhnlich das Gewicht von 30 bis 40 Grammen; man kann sich also zur Wägung desselben der feinen Waage bedienen, die man zu Wägungen bei analytischen Versuchen immer gebraucht. — Die zum Versuche anzuwendende Kalilösung mufs aus reinem Kalihydrat bereitet und sehr concentrirt sein, weil sonst die Auflösung beim Durchströmen von Gas schäumt.

Wenn der Apparat eingerichtet ist, fängt man an vorsichtig die Verbrennungsröhre zu erhitzen, indem man glühende Kohlen, von der Gröfse einer grofsen Wallnufs, in den kleinen Ofen legt. Es wird zuerst der Theil, welcher der Röhre mit Chlorcalcium am nächsten ist, zum Glühen gebracht, indem man ihn mit Kohlen bedeckt, und beständig glühend erhalten, während die übrigen Theile der Röhre nach und nach auf gleiche Weise erhitzt werden. Wenn man anfängt das vordere Kupferoxyd zu erhitzen, schützt man das dahinter liegende Gemenge der Substanz mit Kupferoxyd gegen die Wärme vermittelst eines kleinen Stückes von Eisenblech, das einen Ausschnitt hat, welcher um die Verbrennungsröhre pafst. Solchen Schirm von Eisenblech wendet man beständig bei diesen Verbrennungen an, wenn man einen Theil der Röhre zum Glühen bringen will, ehe der daneben sich befindende Theil stark erhitzt werden soll.

Je langsamer man mit der Erhitzung fortschreitet, desto vollkommener geschieht die Oxydation der organischen Substanz, desto langsamer entwickelt sich die Kohlensäure, und desto genauer wird das Resultat des Versuchs. Hat man durch zu starke Hitze eine zu starke Gasentwickelung bewirkt, so kann man diese durch Wegnahme einiger glühender Kohlen mildern; doch muſs man hierbei vorsichtig sein, da durch Wegnahme zu vieler Kohlen die Hitze plötzlich so gemindert werden könnte, daſs die Kaliflüssigkeit in die Chlorcalciumröhre steigt.

Man muſs ferner auch die Vorsicht gebrauchen, glühende Kohlen um die Spitze *b* der Verbrennungsröhre zu legen, wenn man den der Chlorcalciumröhre zunächst liegenden Theil zum Glühen gebracht, das Gemenge selbst aber noch nicht erhitzt hat. Wird letzteres erhitzt, wenn die Spitze *b* und das zunächst liegende Kupferoxyd kalt sind, so könnten in dieser Spitze, besonders wenn die zu untersuchende Substanz flüchtig ist, sich Theile derselben sublimiren, die schwer daraus zu vertreiben sein würden.

Es wird bei kleinen Mengen der angewandten Substanz zur vollständigen Verbrennung derselben die Zeit von ungefähr einer Stunde erfordert; gewöhnlich indessen, besonders wenn die organische Substanz viel Wasserstoff und Kohle enthält, wird längere Zeit dazu gebraucht. Ist das Glas der Verbrennungsröhre nicht von sehr schwer schmelzbarer Beschaffenheit, so ist es gut, den Luftzug im Ofen zu mildern, indem man denselben auf Steine setzt, so daſs der Rost unmittelbar auf diesen steht.

Im Anfange des Versuches steht die Kaliauflösung in dem Apparate, in welchem das Kohlensäuregas aufgefangen werden soll, wie es in vorstehender Figur gezeichnet ist. Sobald das Gas in die Kugel *f* eintritt, steigt die Flüssigkeit in der gegenüberstehenden Kugel bis *g*; jede einzelne Gasblase begiebt sich zuerst in die Kugeln

h und i, und hat alsdann noch den Widerstand zu
erwinden, welchen die Flüssigkeitssäule in der Kugel g'
em Entweichen entgegensetzt.

Sobald die Verbrennung anfängt, wird der Apparat
die abgebildete Lage durch Unterlegen eines Stück-
ens Holz gebracht, und zwar so, dafs, sobald eine Gas-
ase bei g' heraustritt, sie eine gewisse Menge der Flüs-
gkeit mit in die Kugel nimmt, die aber jedesmal wieder
die horizontale Röhre herabfällt.

Bei der Verbrennung eines nicht stickstoffhaltigen
örpers steigt, sobald alle atmosphärische Luft durch das
ohlensäuregas vertrieben worden ist, die Flüssigkeit bis
g', und hält sich dort die ganze Dauer des Versuches
ber unverändert, indem alles Gas auf das Vollständigste
sorbirt wird.

Das durch Oxydation des Wasserstoffs entstandene
Vasser wird von dem Chlorcalcium in der Röhre c auf-
nommen. Ist in der organischen Substanz der Was-
rstoffgehalt, und daher auch die Menge des erzeugten
Vassers bedeutend, so ist es nothwendig, der Röhre diese
Gestalt zu geben. In der Kugel sam-
melt sich dann fast alles Wasser an,
elches sonst durch die ganze Röhre, und vielleicht noch
n Theil aus derselben fliefsen könnte. Während der
peration treibt man durch die Flamme einer kleinen
irituslampe sorgfältig das Wasser, das sich am Ende
r Verbrennungsröhre vor der Röhre mit Chlorcalcium
gesetzt hat, in letztere, was bei gehöriger Vorsicht sehr
t möglich ist, ohne den Kork anzubrennen. Dieser
rk übrigens, welcher die Chlorcalcium- mit der Ver-
ennungsröhre verbindet, mufs von guter Beschaffenheit
n. Er mufs vorher mit einem leichten Hammer weich
klopft werden, wodurch er elastischer wird. Er mufs,
mit er luftdicht halte, nur mit einiger Mühe in die
ündung der Verbrennungsröhre gebracht werden kön-
n; durch seine weiche Beschaffenheit hat man nicht zu

fürchten, dafs beim Eindrücken desselben die Röhre zerspringe.

Die Verbrennung ist vollendet, wenn die Gasentwickelung aufhört. Hört sie auf einmal auf, so ist die Verbrennung vollkommen; wird sie hingegen zuletzt sehr langsam, und dauert sehr lange fort, so war wahrscheinlich die organische Substanz nicht sehr vollkommen mit dem Kupferoxyde gemengt worden.

Sobald der Versuch beendet ist, steigt die Flüssigkeit in die Kugel *f*, indem die darin enthaltene Kohlensäure von der Kaliauflösung absorbirt wird; sie würde nach und nach in die Röhre *c*, welche das Chlorcalcium enthält, und endlich in die Verbrennungsröhre *a* steigen. Um aber dies zu verhindern, kneipt man, sobald sie in die Kugel *f* bis zu einer gewissen Höhe gestiegen ist, die Spitze *b* der Verbrennungsröhre mit einer Zange ab, worauf die Flüssigkeit wieder in die horizontale Lage herabfällt. Um nun die in der Verbrennungsröhre *a*, und die in *c* noch zurückbleibende Kohlensäure zu erhalten, zieht man mit den trockenen Lippen eine kurze Zeit eine gewisse Menge der Luft durch die Kalilösung hindurch, von welcher die derselben beigemengte Kohlensäure aufgenommen wird. Es wird hierdurch auch alle Feuchtigkeit, die in der Verbrennungsröhre noch enthalten ist, durch das Chlorcalcium in der Röhre absorbirt.

Die Gewichtszunahme der Röhre *c* mit Chlorcalcium giebt die Menge des durch die Verbrennung entstandenen Wassers, und die des Apparates *d* die der Kohlensäure an.

Die Röhre *e* mit geschmolzenem Kalihydrat verbindet man mit dem Apparate *d* vorzüglich nur, wenn die zu untersuchenden Substanzen Stickstoff enthalten. Sie dient dazu, um die Feuchtigkeit, welche bei dem Durchstreichen des Stickstoffgases fortgenommen werden könnte, und welche eine Gewichtsverminderung verursachen würde.

ehmen, und um kleine, dem Stickstoffgase beige-
e Quantitäten von Kohlensäure zurückzuhalten.
he man die Verbrennungsröhre *a* mit glühenden
n umgiebt, mufs man sich auf das Sorgfältigste ver-
ı, dafs alle Verbindungen der Röhren, so wie der
töpsel in der Verbrennungsröhre luftdicht schliefsen.
esem Zwecke zieht man mit den trockenen Lippen
em zusammen verbundenen Apparate eine gewisse
Luft heraus, wodurch die Flüssigkeit, nachdem man
rbindung mit der Luft wieder hergestellt hat, durch
ruck derselben in die Kugel *f* bis zu einer gewis-
öhe steigt. Bleibt der Standpunkt derselben wäh-
einer Viertelstunde nicht ganz unverändert, so hat
ntweder den Korkstöpsel oder die Cautschuckröh-
wechseln.
a dieser Apparat die Verbrennung einer jeden
ität von einem organischen Körper zuläfst, indem
ur die Verbrennungsröhre verhältnifsmäfsig verlän-
larf, so läfst sich damit ein hoher Grad von Ge-
eit erreichen. Es ist jedoch selten nöthig, wie
oben angeführt wurde, bei sehr kohlereichen Sub-
mehr als einen halben, bei kohlearmen mehr wie
3 Grammen anzuwenden.
t die zu untersuchende Substanz sehr flüchtig, aber
ten Zustande, so verfährt man im Ganzen genom-
ben so, wie es so eben beschrieben worden ist;
ufs die Schicht des Kupferoxyds, welche vor der
ng desselben mit der organischen Substanz liegt,
ie während des Versuchs immer glühend erhalten
n mufs, gröfser sein, als dies bei nicht flüchtigen
nzen nöthig zu sein braucht. Besonders aber mufs
nit dem Erhitzen der Verbrennungsröhre weit lang-
zu Werke gehen, und bei sehr flüchtigen organi-
Substanzen braucht man zum Verbrennen dersel-
as Doppelte der Zeit, wie bei nicht flüchtigen. Er-
nan schneller, so zeigt sich häufig in der leeren

Kugel des mit Kalilösung angefüllten Apparates ein weifser Dampf von unverbrannter, verflüchtigter Substanz. Bemerkt man diese Erscheinung, so ist das Resultat des Versuchs ungenau. — Man mufs ferner auch, wenn man die Verbrennungsröhre, nachdem sie mit Kupferoxyd und der organischen Substanz angefüllt ist, von der hygroscopischen Feuchtigkeit befreien will, beim Vertreiben derselben durch die Luftpumpe (S. 702.) sehr vorsichtig verfahren, weil das öftere Auspumpen der Genauigkeit des Resultats nachtheilig sein kann.

Man hat daran Anstofs genommen, nach Beendigung des Versuches mit dem Munde das Wasser- und Kohlensäuregas aus dem Apparate zu saugen. Wenn man trockene Lippen dazu anwendet, so hat man keine Vermehrung im Gewichte des Kaliapparates zu befürchten. Um indessen jedem Einwande zuvor zu kommen, kann man an die hintere Oeffnung des Kaliapparates, vermittelst eines durchbohrten Korkes, eine Saugröhre anbringen.

Es haben auch Versuche bewiesen, dafs die durch die Kalilösung streichende trockene atmosphärische Luft des Apparates nicht wägbare Mengen von Wasser aus dieser Lösung verdampft, was in keinem Falle statt finden könnte, wenn die kleine Röhre mit Kalihydrat e (S. 704.) nie fortgelassen wird.

Wenn man nach Beendigung der Verbrennung die Spitze *b* der Verbrennungsröhre abkneipt, und darauf durch den Apparat atmosphärische Luft durch Aufsaugen strömen läfst, so kann man leicht eine kleine Vermehrung im Gewichte der Kohlensäure erhalten, indem die durch den Apparat strömende Luft durch die Verbrennung der Kohlen viel Kohlensäure enthält. Man vermeidet dies, wenn man nach der Verbrennung die Kohlen am hinteren Theile der Verbrennungsröhre wegnimmt, und, nachdem man die Spitze *b* abgekneipt hat, auf die offene Spitze eine passende, $1\frac{1}{2}$ bis 2 Fufs lange Röhre

ckt, in welche man vorher einige Stücke Kalihydrat
legt hat, welche durch Baumwolle an einem Herunter-
len gehindert werden. Wird durch diese Röhre durch
fsaugen der Strom der atmosphärischen Luft geleitet,
e er in den Apparat tritt, so ist er ganz von Kohlen-
ıre gereinigt.

Noch eine Vorsicht ist bei der Wahl des Chlorcal-
ıms für die Röhre c zu beobachten. Wird Chlorcal-
ım in einem Platintiegel lange beim Zutritt der Luft
schmolzen, so wird ein sehr geringer Theil desselben,
e dies bei sehr vielen Chlormetallen der Fall ist, durch
atmosphärische Feuchtigkeit auf die Weise zersetzt,
ſs sich Chlorwasserstoffsäure und Kalkerde bildet. Er-
re entweicht, und letztere schmilzt mit dem nicht zer-
zten Chlorcalcium zusammen. Ein solches Chlorcal-
ım erhält indessen die Eigenschaft, etwas Kohlensäure
absorbiren, wodurch beim Verbrennen der organischen
bstanzen der Wassergehalt erhöht, und der der Koh-
ısäure verringert wird. Man vermeidet dies, wenn man
ihrend des Schmelzens des Chlorcalciums etwas Chlor-
ısserstoff-Ammoniak auf dasselbe wirft, oder, indem man
ılorwasserstoffsäure hinzufügt, während des Schmelzens
n Tiegel gut mit einem Deckel bedeckt, und das ge-
hmolzene Salz sogleich zum Erkalten ausgieſst.

Einige Körper, welche sehr viel Kohlenstoff enthal-
n, wie Steinkohlen, Ulmin, Indigo und ähnliche, kön-
n, nach Liebig, nicht ganz genau auf die beschrie-
ne Weise untersucht werden. Sie entwickeln bei der
sten Einwirkung der Hitze brennbare Gasarten, welche
s Kupferoxyd in der Nähe jedes Körnchens der Sub-
ınz reduciren, so daſs viel Kohle zurückbleibt, die nicht
llständig mehr verbrannt werden kann. Daher hört bei
r Verbrennung dieser Substanzen die Gasentwickelung
st gar nicht auf, sie wird nur nach und nach langsamer,
ıd man kann auf diese Weise einen Verlust von 3 bis
Procent an Kohlenstoff erhalten.

Man mufs sich bei der Analyse dieser Körper, nach Liebig, des chromsauren Bleioxyds bedienen, von welchem man, dem Volumen nach, etwas mehr wie halb so viel, als man Kupferoxyd genommen haben würde, mit der zu untersuchenden Substanz mengt.

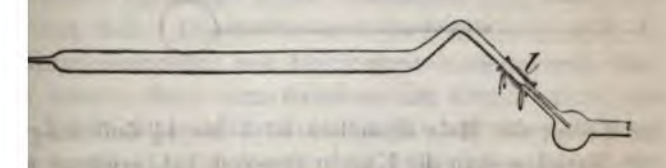
Es ist bei Anwendung des chromsauren Bleioxyds nöthig, gegen das Ende eine sehr starke Hitze zu geben; hierdurch entwickelt sich Sauerstoffgas, durch welches der Rest der Kohle vollständig verbrennt. Hat man zu dem Versuche nicht eine Verbrennungsröhre von sehr schwer schmelzbarem Glase genommen, so kann sie sich durch die zu starke Hitze biegen und zusammenschmelzen. Man kann dies verhindern, wenn man die Röhre mit dünnem Kupferblech umwickelt, und vermittelst Eisendrahts, den man in Form eines Ringes um die Röhre biegt, kann man sie an drei oder mehreren Stellen in ihrer Form erhalten.

Auch bei der Analyse chlorhaltiger organischer Substanzen bedient man sich mit vielem Vortheile des chromsauren Bleioxyds. Nimmt man statt dessen Kupferoxyd, so bildet sich Kupferchlorür, von welchem etwas durch seine Flüchtigkeit bis in die Chlorcalciumröhre dringen kann, wodurch die Bestimmung von Wasserstoff ungenau wird. Bei Anwendung von chromsaurem Bleioxyd bildet sich basisches Chlorblei, welches weniger flüchtig als Kupferchlorür ist.

Das chromsaure Bleioxyd verschafft man sich durch Fällung einer Auflösung eines löslichen Bleioxydsalzes, vermittelst einer Auflösung von käuflichem zweifach chromsauren Kali. Der Niederschlag mufs sorgfältig ausgewaschen werden. Nach dem Trocknen mufs er bei starker Rothglühhitze bis zum Weichwerden oder Schmelzen erhitzt, und sodann sehr fein pulverisirt werden. Durch's Glühen verwandelt sich die gelbe Farbe in eine schmutzigbraunrothe, welche auch nach dem Erkalten bleibt. Es kann in allen Fällen, wo man das Kupferoxyd anwendet, gebraucht werden; dabei hat es den Vortheil, nicht

;roscopisch, wie das Kupferoxyd, zu sein, weshalb es
onders zu einer genauen Bestimmung des Wasserstoffs
ı eignet. Bei gleichem Gewichte enthält es nicht so
Sauerstoff, als das Kupferoxyd, aber bei gleichem
lumen enthält es um die Hälfte davon mehr.

Mitscherlich (dessen Lehrbuch der Chemie, dritte
lage, Bd. I. S. 272.) hat den Apparat von Liebig in
fern verändert, dafs er den Kork zwischen der Ver-
nnungsröhre und der Chlorcalciumröhre vermeidet. Er
ıdet eine Verbrennungsröhre von dieser Gestalt an:




ist an dem Ende, welches der Chlorcalciumröhre zu-
ehrt ist, gekrümmt und in eine feine Spitze ausgezo-
. Sie wird darauf von hinten durch die Oeffnung
Kupferoxyd angefüllt, mit welchem man die organi-
e Substanz gemengt hat; doch ehe man dasselbe hin-
schüttet, schiebt man mehrere Stückchen vom feinsten
pferblech in das Rohr, so dafs das Kupferoxyd nicht
den gebogenen Hals kommen kann. Das Rohr wird
auf an dem hinteren Ende vor der Lampe zugeschmol-
, und wie bei dem Apparate von Liebig in eine
tze ausgezogen. Die feine Spitze *l* wird unmittelbar
einer Chlorcalciumröhre verbunden, so dafs sie in
Chlorcalciumstücke hineingeht; die Verbindung ge-
ieht durch eine Cautschuckröhre. Die Röhre mit Chlor-
:ium ist mit dem oben S. 704. beschriebenen Apparate,
zur Absorption der Kohlensäure Kaliauflösung ent-
t, verbunden. Um nach dem Versuche die Menge des
ssers zu bestimmen, sprengt man mit einer Spreng-
ıle die feine Spitze des Verbrennungsrohrs gleich ober-
b des Cautschuckrohrs ab, und zieht alsdann dasselbe
unter, ohne dafs die Spitze aus der Chlorcalciumröhre

herauskommt. Man wägt diese Röhre mit der Spitze, reinigt sie und zieht das Gewicht von dem erhaltenen ab. — Mitscherlich erhitzt übrigens die Verbrennungsröhre nicht unmittelbar durch Kohlen, sondern legt erst dieselbe in einen Flintenlauf, welcher der Länge nach aufgefeilt ist.

Hat man einen organischen flüssigen Körper zu untersuchen, so wird derselbe in Glaskugeln eingeschlossen. Man bläst dazu kleine Glaskugeln von beistehender Form;



der Hals derselben ist 1 bis 1½ Zoll lang.

Nachdem man die Kugeln gewogen hat, erwärmt man sie, und taucht die offene Spitze in die zu untersuchende Flüssigkeit, wodurch sich die Kugeln beim Erkalten zum Theil mit letzterer füllen. Man reinigt die Spitzen von aufsem, schmilzt sie zu, und wägt die Kugeln von Neuem, wodurch man das Gewicht der Flüssigkeit erhält.

Bei gewöhnlichen flüchtigen Flüssigkeiten reicht man mit 2 Kügelchen, welche ⅓ bis ½ Gramm davon enthalten, aus. Flüssigkeiten, welche schwerer flüchtig sind, vertheilt man in 3 Kügelchen.

Diese Kügelchen werden in der gewöhnlichen Verbrennungsröhre mit dem Kupferoxyd auf die Weise geschichtet, dafs man in dieselbe erst 1 bis 1½ Zoll Kupferoxyd hineinfallen läfst. Dann nimmt man eine der Glaskügelchen, und nachdem man in den Hals derselben einen scharfen Feilstrich gemacht hat, bricht man die Spitze ab, läfst Kügelchen und Spitze in die Verbrennungsröhre fallen, was man bei der zweiten Kugel wiederholt, nachdem beide durch eine Schicht Kupferoxyd von 2 bis 2½ Zoll Länge getrennt sind. Man füllt darauf die Röhre fast vollkommen auf die gewöhnliche Weise mit Oxyd.

Hat man sehr flüchtige Flüssigkeiten zu untersuchen, muſs man das Auspumpen der Luft auf die Weise, wie S. 702. gezeigt worden ist, unterlassen. Man muſs nn aber Sorge tragen, ein vollkommen trockenes Ku-eroxyd anzuwenden.

Zu dem Ende glüht man das zur Verbrennung der Sub-anz bestimmte Kupferoxyd auf die gewöhnliche Weise in vei Porcellantiegeln, und schüttet das noch fast glühende xyd in eine Glasröhre von einer ähnlichen Gröſse, wie e Verbrennungsröhre ist, worauf man dieselbe sogleich it einem trockenen Korke verschlieſst und völlig kalt erden läſst. Die Röhre muſs so weit sein, daſs die erbrennungsröhre mit Leichtigkeit hineingesteckt wer-en kann. Nach dem Erkalten des Oxyds steckt man ie Verbrennungsröhre in die Röhre mit Oxyd, läſst zu-rst 1 oder $1\frac{1}{2}$ Zoll Kupferoxyd hineinfallen, indem man s Ganze umdreht, darauf ein Kügelchen, dann wieder xyd, sodann die zweite Kugel, und füllt die Röhre voll-ommen mit Oxyd auf die beschriebene Art, durch wel-e es keine Feuchtigkeit aus der Luft anziehen kann.

Bei weniger flüchtigen Flüssigkeiten indessen kann an den Apparat auf die Weise auspumpen, wie es 702. gezeigt worden ist. Durch jeden Zug der Pumpe hnt sich das Bläschen atmosphärischer Luft aus, das in dem Kügelchen enthalten ist, und treibt die Flüssigkeit raus, die von dem umgebenden Kupferoxyd eingesaugt ird.

Untersucht man organische Flüssigkeiten, die nicht ichtig sind, wie z. B. fette Oele, so kann man sie in nem kleinen offenen Glaskölbchen, das unten zuge-hmolzen ist, abwägen. Man bringt dann dieses Röhr-en mit der Flüssigkeit in die Verbrennungsröhre, nach-m man in dieselbe 2 Zoll hoch Kupferoxyd geschüttet t. Durch Neigen läſst man die Flüssigkeit ausflieſsen, elche durch das Oxyd eingesaugt wird. Man schüttet ach und nach mehr Oxyd hinzu, welches sich mit der

Flüssigkeit mengt, und endlich füllt man sie auf die gewöhnliche Weise ganz damit an.

Die Analyse der organischen Substanzen, welche Stickstoff enthalten, ist mit weit mehr Schwierigkeiten verknüpft, als die von denen, welche stickstofffrei sind. Ist die Menge des Stickstoffs in der organischen Substanz sehr gering, übersteigt z. B. das Volum des durch die Verbrennung mit Kupferoxyd erzeugten Kohlensäuregases das des Stickstoffgases 30 bis 40 Mal, wie dies in den organischen Salzbasen der Fall ist, so bringt, da man die Menge desselben als Stickstoffgas bestimmen mufs, die geringste Menge von atmosphärischer Luft sehr auffallende Differenzen hervor.

Ein anderer Umstand, der die Bestimmung des Stickstoffs sehr schwierig macht, ist die Erzeugung des Stickstoffoxydgases bei der Verbrennung stickstoffhaltiger Körper vermittelst Kupferoxyds, welche man durchaus zu verhindern suchen mufs. Denn da der Stickstoff immer als Gas dem Volum nach bestimmt wird, und derselbe, wenn er sich in Stickstoffoxydgas verwandelt, sein Volum verdoppelt, so wird die Menge des Stickstoffs vergröfsert, wenn derselbe als Gas vom Stickstoffoxydgas enthält.

Die Erzeugung des Stickstoffoxydgases bei der Verbrennung der stickstoffhaltigen Körper wird am besten verhindert, wenn man eine etwas gröfsere Verbrennungsröhre anwendet, und vor dem reinen Kupferoxyd, welches vor dem Gemenge der Substanz mit Kupferoxyd liegt, eine Schicht von einigen Zollen von reinem metallischen Kupfer anbringt. Man mufs ferner die organische Substanz so innig wie möglich mit Kupferoxyd mengen, und man thut wohl daran, hierzu ein Kupferoxyd anzuwenden, welches schon zu Verbrennungen organischer Substanzen gedient hat, und das daher metallisches Kupfer und Kupferoxydul enthält. Die Verbrennung selbst mufs so langsam wie möglich geschehen, und, nach Liebig, mufs man dazu doppelt so viel Zeit anwenden, als zur Ver-

brennung einer stickstofffreien organischen Substanz nothwendig ist.

Der Kohle- und Wasserstoffgehalt der stickstoffhaltigen Substanz wird übrigens durch einen besonderen Versuch ausgemittelt, und geschieht so, wie es im Vorhergehenden bei den stickstofffreien Substanzen angeführt worden ist. Man bemerkt bei der Verbrennung stickstoffhaltiger Substanzen, daſs während des ganzen Verlaufs derselben durch den Kaliapparat Gasblasen gehen, welche nicht von der Kalilösung absorbirt werden. Bemerkt man diese Erscheinung, so kann man mit ziemlicher Sicherheit auf einen, auch selbst auf einen geringen Stickstoffgehalt schlieſsen. Noch deutlicher kann man sich, nach Liebig, davon durch einen entstehenden Ammoniakgeruch überzeugen, wenn man etwas der Substanz in einem kleinen Reagensgläschen mit 4 bis 10 Mal ihres Gewichts an Kalihydrat schmilzt.

Die Methode, den Stickstoffgehalt in organischen Substanzen zu bestimmen, richtet sich nach der procentischen Menge desselben. Sie ist einfacher, wenn der Stickstoffgehalt bedeutend ist. Es ist gut, der quantitativen Bestimmung des Stickstoffs erst eine Analyse des Gasgemenges vorangehen zu lassen, welches man durch die Verbrennung mit Kupferoxyd erhält, und zu untersuchen, in welchem Verhältniſs in demselben das erhaltene Kohlensäuregas zu dem Stickstoffgase steht. In vielen Fällen macht diese Analyse des Gasgemenges die fernere quantitative Bestimmung des Stickstoffs ganz überflüssig.

Zu dem Ende mengt man eine ungewogene Menge der zu untersuchenden stickstoffhaltigen organischen Substanz mit einer sehr groſsen Menge von Kupferoxyd zusammen, und bringt das Gemenge in eine Verbrennungsröhre, deren hinteres Ende nicht auf die Weise, wie es S. 699. gezeigt wurde, in eine Spitze ausgezogen worden ist. Der untere Theil der Röhre wird mit etwas reinem Kupferoxyd angefüllt, dann schüttet man das innige Ge-

menge der organischen Substanz mit Kupferoxyd in die Röhre, bedeckt sodann dasselbe mit einer Schicht von einigen Zollen reinen Kupferoxyds, und endlich mit einer gleich langen Schicht von metallischen Kupferdrehspähnen bis zur Oeffnung. Diese verschliefst man luftdicht durch einen Kork, durch welchen eine einfache Gasentwickelungsröhre in den Quecksilberapparat geht. Es ist nicht nöthig, das Gemenge von der hygroscopischen Feuchtigkeit zu befreien. Man bringt zuerst das metallische Kupfer und das vordere reine Kupferoxyd zum lebhaften Glühen, und ist dies geschehen, so fängt man mit dem Glühen des Gemenges von hinten an, indem man am verschlossenen Ende die Röhre mit glühenden Kohlen umgiebt. Indem die Verbrennung der Substanz an diesem Theile anfängt, wird durch die sich entwickelnden Gasarten die atmosphärische Luft aus dem Apparate getrieben. Wenn man glaubt, dafs dies ziemlich vollständig geschehen sei, fängt man an die sich entwickelnden Gasarten in mehreren graduirten Glasröhren aufzufangen, und fährt mit dem Glühen der Röhre so lange fort, als noch Gasarten entbunden werden.

Zu der ersten Röhre, welche man mit den erzeugten Gasarten, aber nur ungefähr etwas mehr als bis zur Hälfte, angefüllt hat, läfst man etwas atmosphärische Luft steigen, um zu sehen, ob dadurch röthliche Nebel entstehen. Es geschieht dies, um die Reinheit der Gasarten zu prüfen, und um zu sehen, ob dieselben Stickstoffoxydgas enthalten. Sieht man diese Erscheinung nicht nur bei der ersten Röhre, sondern auch bei den folgenden, so war die Verbrennung nicht gehörig geschehen, und es ist nothwendig, den Versuch zu wiederholen, und dabei entweder die organische Substanz noch inniger mit dem Kupferoxyde zu mengen, oder die Länge der Schicht des metallischen Kupfers zu vermehren.

Bemerkt man nicht in der ersten oder zweiten Röhre die Gegenwart des Stickstoffoxydgases durch Erzeugung

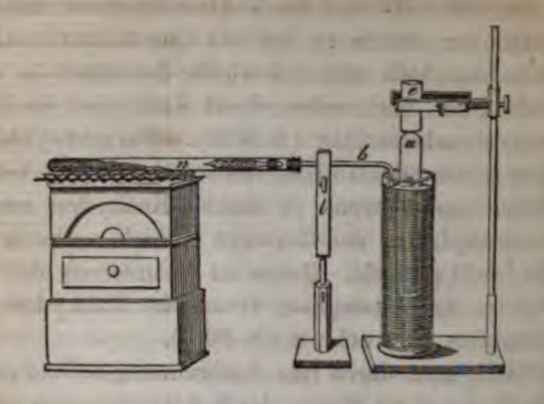
rother Nebel bei Hinzubringung von atmosphärischer Luft, so bestimmt man in den folgenden das relative Verhältniſs des Stickstoff- und des Kohlensäuregases, indem man eine nach der andern so tief in's Quecksilber taucht, daſs dasselbe innerhalb und auſserhalb derselben im Gleichgewichte steht, und sodann durch Kalihydrat das Kohlensäuregas absorbiren läſst (S. 506.). Das zurückbleibende Gas ist reines Stickstoffgas, dessen Volum man bestimmt, nachdem man es, wenn es durch's Kalihydrat auch den Wasserdampf, den das Gemenge enthielt, verloren haben sollte, feucht gemacht. Besser ist es indessen, das Gasgemenge vor der Absorption, vermittelst Kalihydrat, durch Chlorcalcium zu trocknen (S. 665.).

Weiſs man durch eine Verbrennung auf die gewöhnliche Art die ganze Menge des Kohlensäuregases oder der Kohle in der Substanz, so ist es leicht, auch den procentischen Gehalt des Stickstoffs in derselben zu berechnen. Denn ein Volum des erhaltenen Kohlensäuregases entspricht einem Atom Kohle, und ein Volum des Stickstoffgases zwei Atomen oder einem Doppelatom Stickstoff. Hat man z. B. ein Volum Kohlensäuregas gegen ein Volum Stickstoffgas erhalten, so hat man gegen 76,44 Theile Kohle in der angewandten Substanz 177,04 Theile Stickstoff.

Man sieht, daſs es gar nicht nothwendig ist, dann ferner den Stickstoffgehalt quantitativ in der Substanz zu bestimmen. Es ist diese Methode indessen nur ganz sicher, wenn man stickstoffhaltige Körper untersucht, in denen der Stickstoffgehalt nicht zu gering ist, und in welchen er zum Kohlenstoff, nach Liebig, in keinem kleineren Verhältniſs ist, als wie 1 : 8.

Zur Bestätigung des gefundenen Resultates kann man bei der Analyse dieser stickstoffreichen organischen Substanzen sich eines Apparates zur quantitativen Bestimmung des Stickstoffs bedienen, den zuerst Gay-Lussac und Liebig angewandt haben.

Die graduirte Röhre *a*, welche das Gasgemenge aufnehmen soll, steht in einem gläsernen Gefäfse.



Die Leitungsröhre *b*, welche das Gas in die graduirte Glasröhre führen soll, hat zwei parallele senkrechte Arme, von denen der aufsteigende fast die Wölbung der graduirten Glasröhre berührt, wenn diese am niedrigsten steht; der andere Arm befindet sich aufserhalb der Glasröhre. Man kann, wenn man die Leitungsröhre biegsam machen will, dieselbe bei *b* entzweischneiden und durch eine Cautschuckröhre verbinden. Nachdem das gläserne Gefäfs mit Quecksilber angefüllt und der aufsteigende Arm des Leitungsrohres in die graduirte Glasröhre gebracht worden ist, senkt man diese in das Quecksilber, wobei man die atmosphärische Luft der Glasröhre gleichzeitig durch das Leitungsrohr entweichen, einen Theil derselben indessen in der Glasröhre läfst. Man befestigt die Glasröhre in ihrer neuen Lage, indem man sie zwischen die Backen eines Halters klemmt, der an einem Holzstock höher und niedriger durch eine Schraube gestellt werden kann, oder, wie in vorstehender Figur, durch ein zwischen die Backen des Halters geklemmtes Stück Kork *e*. Das Quecksilber in der graduirten Glasröhre *a* bringt man genau in dieselbe Ebene mit dem in

Glase, und bestimmt genau das Volum der in der
röhre befindlichen atmosphärischen Luft. Alsdann
man die Verbrennungsröhre *n*, welche das innige
enge der zu untersuchenden Substanz mit Kupfer-
d und mit fein zertheiltem metallischen Kupfer ent-
, mit dem Leitungsrohre durch einen Kork zusammen,
klemmt letzteres zwischen die Backen des Halters *l*.
ald das Gemenge zersetzt wird, drückt das sich ent-
kelnde Gas das Quecksilber in der graduirten Glas-
e nieder; man mufs dann gleichzeitig den Arm des
ters in demselben Verhältnifs höher schrauben. Wenn
Zerlegung beendigt ist, nimmt man das Feuer fort,
bringt nach vollständigem Erkalten das Quecksilber
rhalb der Glasröhre *a* mit dem aufserhalb derselben
ine Ebene. Es ist klar, dafs das Gasvolum, welches
rend der Operation in die graduirte Glasröhre getre-
ist, genau die ganze Menge der Gase anzeigt, die sich
h die Zersetzung erzeugt haben. Da man nun aus
m andern Versuche wissen kann, wie viel die ange-
dte Menge der Substanz Kohlensäure dem Gewichte
gegeben haben würde, und man leicht nach den
ellen das Volum desselben in Cubikcentimetern be-
nen kann, so ergiebt sich leicht das Volum oder Ge-
t des durch die Verbrennung erzeugten Stickstoff-
s.

Man mufs hierbei die Röhre *n* mit sehr vieler Vor-
erkalten lassen, damit sie nicht während des Erkal-
springt, wodurch man natürlich kein Resultat erhält.

Gay-Lussac und Liebig stellten ferner die Röhre
Chlorcalcium, die zur Ansammlung des Wassers dient,
dem dieselbe gewogen worden, in die Röhre, in wel-
das Gemenge liegt. Die Röhre mit Chlorcalcium pafst
u in diese Röhre, und ist an dem gegen das Gemenge
hrten Ende in eine nicht zu feine Spitze ausgezogen
den. Sie verschlossen nun die Röhre mit dem Ge-
ge mit einem Korke, durch welchen die Leitungsröhre

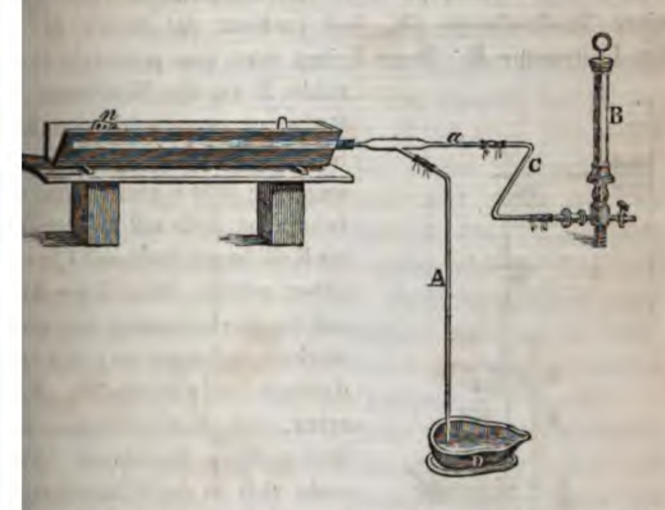
luftdicht hindurch geht. Das unbekleidete Rohr wir
dann auf einen Rost von Eisendraht gelegt, der von ei
nem Ofen getragen wird, dessen Aschenloch und Thür
geschlossen sind; man bringt es darauf durch rothglü
hende Kohlen zum Glühen. — Statt dieses Ofens kan
man sich besser eines solchen bedienen, wie er zu de
gewöhnlichen Verbrennungen dient, und wie er, S. 704
abgebildet ist. Es ist indessen schwer, in demselben di
Hitze so zu mäfsigen, dafs das Glas der Verbrennung
röhre nicht weich wird und beim Erkalten springt, wen
unter den Rost des kleinen Ofens nicht ein Eisenblec
oder Steine gelegt werden, um die Hitze zu mildern.

Die Menge der Substanz, welche man in diesem Ap
parate zur Analyse anwenden kann, mufs sich nach de
Inhalte der Glasröhre *a* richten. Man mufs für ungefäh
jede 0,1 Grm. Stickstoff, die man in der Substanz ve
muthet, 80 Cubikcentimeter, und für jede 0,1 Grm. Kohl
in derselben 190 Cubikcentimeter Raum rechnen.

Bei Substanzen, welche sehr wenig Stickstoff entha
ten, wie dies bei den organischen Salzbasen der Fall i
kann die ganze Menge des Stickstoffs durch folgend
Apparat, von Liebig, bestimmt werden. Man wä
eine Verbrennungsröhre von 24 Zoll Länge, welche ni
in eine Spitze ausgezogen, sondern auf gewöhnliche We
geschmolzen ist. In diese bringt man eine Schicht v
6 Zoll Länge von kohlensaurem Kupferoxyd, über w
che man eine Lage von 2 Zoll Länge von reinem K
pferoxyd schichtet, worauf man das innige Gemenge d
organischen Substanz mit vielem Kupferoxyd schüttet;
folgt sodann wiederum eine Lage von reinem Kupferox
und zuletzt eine Schicht von metallischen Kupferspähn
Die Verbrennungsröhre wird mit einer dreischenklich
Röhre, vermittelst eines Korkes, verbunden, und d
Kork mit geschmolzenem Siegellack überzogen. Der e
Schenkel dieser Röhre steht mit der oben, S. 702., b
schriebenen Handluftpumpe *B* in Verbindung; der a




-e wird, vermittelst einer Cautschuckröhre, mit einer
gen, rechtwinklicht gebogenen Glasröhre verbunden,
en einer Schenkel *A* 30 Zoll lang sein mufs, und in eine
nne *D* mit Quecksilber mündet. Die dreischenkliche




hre ist bei *a* etwas ausgezogen. Man zieht nun durch
Luftpumpe so viel Luft aus dem Apparate wie mög-
h, so dafs das Quecksilber in der Röhre *A* beinahe bis
f den gewöhnlichen Barometerstand steigt. Bleibt der
and desselben nicht unverändert, so schliefst irgend eine
r Verbindungen nicht vollkommen.

Man fängt darauf an den hintersten Theil der Ver-
ennungsröhre, wo das kohlensaure Kupferoxyd liegt,
wach zu erhitzen, und schützt, vermittelst eines Schir-
s *n*, das Gemenge gegen die Einwirkung strahlender
ärme. Es wird dadurch sogleich Kohlensäuregas ent-

wickelt, wodurch das Quecksilber in der Röhre *A* fällt; das Gas fängt dann an aus derselben zu treten. Man macht darauf wiederum den Apparat luftleer, fängt wiederum an durch gelindes Erhitzen etwas Kohlensäuregas zu entwickeln, und wiederholt dies 4 bis 5 Mal, oder so lange, bis das Gas, welches aus der Röhre *A* in eine mit Kaliauflösung gefüllte Glasröhre tritt, gänzlich verschwindet. Dann ist vollständig alle atmosphärische Luft aus dem Apparate entfernt. Man schmilzt darauf den bei *a* ausgezogenen Theil der dreischenklichen Röhre mit einer Spirituslampe ab, und entfernt das Stück *C* mit der Luftpumpe *B*. Dann bringt man eine graduirte Glasröhre *E* an die Mündung der Röhre *A* vermittelst des Halters *F*. Die Glasröhre *E*, von ungefähr 100 Cubikcentimeter Inhalt, ist halb mit concentrirter Kalilösung, halb mit Quecksilber gefüllt. Man fängt hierauf die Verbrennung der organischen Substanz an; die sich dadurch entwickelnden Gasarten, aus Kohlensäure- und Stickstoffgas bestehend, sammeln sich in der Glasröhre *E*, in welcher ersteres Gas sogleich von der Kalilösung absorbirt wird, so dafs also reines Stickstoffgas übrig bleibt.




Wenn das Gemenge der Substanz mit dem Kupferoxyde vollständig nach und nach durchgeglüht ist, während das vordere Ende, besonders das metallische Kupfer, glühend erhalten wurde, so mufs man noch in dem hinteren Ende der Verbrennungsröhre so viel kohlensaures Kupferoxyd unzersetzt erhalten haben, dafs man durch das daraus entwickelte Kohlensäuregas alles Gasgemenge

Stickstoff- und Kohlensäuregas aus dem Apparate voll-
dig in die Röhre $E$ treiben kann.

Wenn in dieser Röhre $E$ keine Absorption mehr
rgenommen werden kann, wird dieselbe mit einer
sscheibe geschlossen und in ein Gefäfs oder in eine
nne mit Wasser getragen, das dann die Stelle des
cksilbers und der Kalilauge in der Röhre vertritt.
bestimmt nun die Menge und das Volum des feuch-
Stickstoffgases über Wasser, und daraus den pro-
ischen Gehalt des Stickstoffs.

Die Methode, die atmosphärische Luft durch Ent-
elung von Kohlensäuregas aus einem kohlensauren
alloxyde auszutreiben, rührt von Dumas her (Pog-
dorff's Annalen, Bd. XXIX. S. 92.). — Man sollte
eicht glauben, dafs man bei diesen Versuchen die
pumpe ganz entbehren könne, weil durch die Ent-
elung des Kohlensäuregases vor der Verbrennung
organischen Substanz die atmosphärische Luft aus
Apparate entfernt würde. Dies ist indessen nicht
Fall, und man würde bei kleinen Mengen von Stick-
in der Substanz ein ziemlich bedeutend unrichtiges
ltat ohne Anwendung der Luftpumpe erhalten.

Wenn man eine stickstofffreie organische Substanz,
he entweder eine entschiedene Säure ist, oder, wie
saure Substanz, sich mit Basen verbinden kann, mit
oniak zu einer salzartigen Verbindung verbindet, und
iesem ammoniakalischen Salze die relative Menge der
e und des Stickstoffs auf die Weise bestimmt, wie
. 718. gezeigt worden ist, so müssen die Volume des
tenen Kohlensäure- und Stickstoffgases in einem be-
nten einfachen Verhältnisse stehen, wodurch eine gute
itigung des Kohlengehaltes erhalten wird, welchen man
h eine andere Analyse gefunden hat.

Die Untersuchung aller organischen Substanzen, die
Wasserstoff, Kohle, Sauerstoff, und bisweilen auch

noch aus Stickstoff bestehen, auf die Weise, wie es im Vorhergehenden gezeigt worden ist, hat dann nur Werth, wenn der zur Untersuchung angewandte Körper vollkommen rein und frei von fremden Stoffen ist. Diese Bedingungen sind aber in manchen Fällen sehr schwer zu erfüllen, besonders wenn die Substanz nicht in krystallisirtem Zustande erhalten werden kann. Ist die Substanz von der Art, dafs sie mit Basen salzartige Verbindungen hervorbringen kann, so kann man leicht das Atomengewicht derselben berechnen, wenn man die Substanz mit einer Base zu einer neutralen salzartigen Verbindung verbindet, und in dieser dann die Menge der Base bestimmt. Ist das dargestellte neutrale Salz frei von Krystallisationswasser, so findet man die Menge der organischen Substanz durch den Verlust, und durch Vergleichung des bekannten Atomengewichts der Base findet man leicht das der organischen Substanz.

Früher pflegte man die organische Substanz gewöhnlich an Bleioxyd zu binden, weil in sehr vielen Fällen dieses Oxyd mit sehr vielen organischen sauren Substanzen wasserfreie Salze bildet, und in diesen die Menge des Bleioxyds sehr leicht zu bestimmen ist. Der einzige Nachtheil, den die Wahl dieses Oxydes mit sich bringt, ist der, dafs dasselbe mit den meisten Säuren mehrfache Verbindungen eingeht; man kann daher in manchen Fällen nicht wissen, welche von diesen die neutrale Verbindung ist, und erhält diese oft gemengt oder verunreinigt mit basischen Verbindungen. Diesen Nachtheil hat das Silberoxyd und andere Basen weniger, deren Salze ebenfalls leicht zu untersuchen sind, und welche jetzt allgemeiner zu diesen Versuchen angewendet werden.

Die Untersuchung des Bleioxydsalzes geschieht, nach Berzelius, auf folgende Weise: Das Salz wird bei 100° C. in einem Luftstrome, welcher durch eine lange mit geschmolzenem Chlorcalcium gefüllte Röhre geht, auf

eise, wie es S. 604. gezeigt wurde, getrocknet; dar-
t man es bis zur gewöhnlichen Temperatur der
kalten, während man fortfährt, denselben Luftstrom
zu leiten. Man wägt dann eine Quantität auf ei-
rirten Uhrglase, welches indessen durch die Einwir-
er Hitze nicht springen darf, oder besser in einem
leichten Porcellantiegel, ab. Sie wird sodann über
amme einer Weingeistlampe erhitzt, und zwar so,
as Bleioxydsalz in einem Punkte am Rande zu
n anfängt, worauf dann die Hitze vermindert wird,
die Verbrennung von der angezündeten Stelle lang-
rtschreitet. Ohne diese Vorsichtsmaafsregel nimmt
tze bei der Verbrennung des Salzes leicht so zu,
ie Masse lebhaft glühend wird und etwas Blei ver-
. Nach beendeter Verbrennung läfst man die Masse,
keine unverbrannte Kohle zurückbleibt, bis zum an-
den Glühen erhitzen; man läfst sie darauf erkalten
ägt sie. Der geglühte Rückstand ist ein Gemenge
lei mit Bleioxyd. Wenn man die Masse mit ver-
r Essigsäure übergiefst, so löst sich zuerst das Blei-
nd dann, wenn mehr Essigsäure hinzukommt, backt
lverförmige Metall zu einer zusammenhängenden
zusammen. Man wäscht diese gut mit Wasser ab,
s man vorsichtig abgiefst, was leicht, wegen der
Schwere des metallischen Bleies, geschehen kann,
et es im Wasserbade oder im Stubenofen, und wägt
ir 100 Theile vom reducirten Blei werden zu dem
ten Rückstande 7,725 Theile Sauerstoff addirt, wo-
man die ganze Menge des Bleioxyds erfährt, das
ze enthalten ist. Der Gewichtsverlust besteht bei
freien Salzen in organischer Substanz. Dieser Ver-
der nur mit kleinen Mengen angestellt zu werden
t, und der einige Male wiederholt werden kann,
bei einiger Vorsicht ein weit genaueres Resultat,
nn man auf irgend eine andere Weise die Menge

des Bleioxyds in der Verbindung bestimmen wollte, und hat den grofsen Vorzug vor allen übrigen, in sehr kurzer Zeit vollendet zu sein.

Brunner hat gefunden (Poggendorff's Annalen, Bd. XXVI. S. 507.), dafs man die Menge des Bleioxyds noch leichter und sicherer erhält, wenn man die zu verbrennende Verbindung auf dem Uhrglase selbst oder im Porcellantiegel mit ihrem 2- bis 3fachen Volum mäfsig feinen, mit Chlorwasserstoffsäure ausgezogenen, vom Staube durch Schlämmen mit Wasser gereinigten und wieder getrockneten Quarzsandes mengt, dieses Gemenge auf dem Uhrglase oder dem Porcellantiegel genau tarirt, und es hierauf, unter Umrühren mit einer flachgedrückten Thermometerröhre, auf der Weingeistlampe so lange röstet, bis alles in ein rein gelbes Pulver verwandelt ist, und beim Umrühren sich keine Fünkchen mehr erzeugen. Die nach dem Erkalten der Schale sich zeigende Gewichtsabnahme giebt unmittelbar die in der Verbindung enthaltene Menge der organischen Substanz an. Durch das Mengen des organischen Körpers mit Quarzpulver wird nämlich die Verbrennung langsamer und gleichförmiger bewirkt. Die Masse kommt nie in heftiges Glühen, backt nicht zusammen, bläht sich nicht auf, und durch die vielen Zwischenräume, so wie durch das Umrühren des Gemenges, wird die Luft jedem Theilchen zugeführt, so dafs die Verbrennung leicht und vollständig geschieht. Um sich davon zu überzeugen, zieht man den Rückstand mit Essigsäure aus, und entfernt das essigsaure Bleioxyd vollständig durch Waschen mit Wasser. Uebergiefst man hierauf den Quarz mit Salpetersäure, so wird diese bei gehörig ausgeführter Verbrennung keine wägbare Menge von Blei aufnehmen.

Ist die organische Substanz flüchtig, oder wird sie durch Schwefelsäure leicht in flüchtige Verbindungen zerlegt, so kann das Bleioxydsalz leicht auf die Weise untersucht werden, dafs man es mit Schwefelsäure behan-

las erhaltene schwefelsaure Bleioxyd glüht, und aus
en Bleioxydgehalt berechnet.

lat man die organische Substanz an Silberoxyd ge-
n, so ist die Analyse des Silberoxydsalzes noch ein-
, indem man nur eine gewogene Menge desselben
em Uhrglase, oder besser in einem kleinen Porcel-
;el, vorsichtig auf die oben angeführte Weise bis
nfangenden Glühen erhitzt, worauf reines metalli-
Silber zurückbleibt. — Hierbei ist indessen zu be-
chtigen, dafs manche Silberoxydsalze von organi-
Säuren beim Erhitzen verpuffen. Bei diesen mufs
las Silberoxyd in Chlorsilber verwandeln.

Ian mufs nie eine organische saure Substanz an ein
eständiges Alkali, oder selbst auch an eine alkali-
Erde binden, und dieses Salz zur Verbrennung mit
oxyd bestimmen, wenn es auch im krystallisirten
d erhalten werden kann. Die durch's Verbrennen
te Kohlensäure verbindet sich zum Theil mit dem
oder der Erde, aber aus dieser kohlensauren feuer-
digen Verbindung wird durch langes anhaltendes
en mit der grofsen Menge von überschüssigem Ku-
yd ein Theil, aber nicht alle Kohlensäure ausge-
ı. Man erhält daher den Kohlegehalt unrichtig.

Iachdem man das Atomengewicht der Substanz auf
Weise bestimmt hat, verbrennt man sie vermittelst
roxyds entweder allein, oder, was eben so gut oder
besser ist, in ihrer Verbindung mit einer Base, am
mit Bleioxyd oder Silberoxyd, und bestimmt die
des Wasserstoffs und der Kohle, so wie durch
Gewichtsverlust die Menge des Sauerstoffs. Man
nun sehen, ob dieser Sauerstoffgehalt der organi-
Substanz ein Multiplum mit einer ganzen Zahl von
urch den früheren Versuch gefundenen Sauerstoff-
der Base ist; wenigstens mufs dieser von einem
chen des Sauerstoffgehaltes in der Base nur sehr
eutend abweichen. Denn wie bei den Salzen, wel-

che die unorganischen Säuren mit den Basen bilden, der Sauerstoff der erstern von dem der letzteren ein Vielfaches einer ganzen Zahl sein mufs, eben so mufs dieses auch bei den Verbindungen organischer Substanzen mit Basen der Fall sein. Wenn dies nicht statt findet, so sind entweder Fehler bei der Analyse vorgefallen, oder die zur Untersuchung angewandte Substanz war nicht rein. — Die Anzahl der Atome von Wasserstoff, Kohle und Sauerstoff in der zur Untersuchung angewandten Substanz, kann man nun leicht berechnen. Die Sauerstoffatome in der Substanz ergeben sich aus der Vergleichung des Sauerstoffs in derselben mit dem der Base, mit welcher sie eine neutrale Verbindung bildet. Ist in letzterer 1 Atom Sauerstoff, so sind in der organischen Substanz so viel Mal mehr Atome Sauerstoff enthalten, als der Sauerstoffgehalt der organischen Substanz ein Vielfaches ist von dem der Base. Aus der Anzahl der Atome Sauerstoff ergiebt sich dann die Zahl der Atome des Wasserstoffs und der Kohle, so wie des Stickstoffs, wenn auch dieser zugegen war, durch Vergleichung der Atomengewichte dieser Elemente mit denen des Sauerstoffs.

Durch ein Beispiel kann dies erörtert werden. Berzelius fand (Poggendorff's Annal., Bd. XIX. S. 305.) bei seiner Untersuchung der Weinsteinsäure, dafs dieselbe mit Bleioxyd ein wasserfreies Salz giebt, das nach der Untersuchung im Hundert aus 62,7431 Bleioxyd und 37,2569 Weinsteinsäure besteht. Da das Atomengewicht des Bleioxyds 1394,5 ist, so ergiebt sich das der Weinsteinsäure aus der Proportion 62,7431 : 37,2569 = 1394,5 : 828,05. Es wurde ferner 1 Gramm des weinsteinsauren Bleioxyds, welcher also 0,372569 Grm. Weinsteinsäure enthält, mit Kupferoxyd verbrannt und dadurch 0,101 Grm. Wasser und 0,4975 Grm. Kohlensäure erhalten. Diese aber enthalten 0,01122 Grm. Wasserstoff und 0,13756 Grm. Kohle; der Sauerstoff in dieser Menge Weinsteinsäure, der sich aus dem Verluste ergiebt, beträgt also 0,22379 Grm. Der

Sauerstoff in 0,627431 Grm. Bleioxyd ist aber 0,04498 Grammen; der der Säure also ein Multiplum von 5 von dem der Base. Enthält aber die Säure 5 Atome Sauerstoff, so enthält sie, durch die Vergleichung des Atomengewichts desselben mit dem der Kohle und des Wasserstoffs, 4 Atome Wasserstoff und 4 Atome Kohle. Das Atomengewicht einer Substanz aber, welche aus 5 Atomen Sauerstoff, 4 Atomen Wasserstoff und 4 Atomen Kohle besteht, ist 830,707, was mit dem Atomengewichte, das aus der Analyse des weinsteinsauren Bleioxyds berechnet wurde, beinahe übereinstimmt.

Ist die organische Substanz basischer Natur, und bildet sie mit unorganischen Säuren krystallisirte Salze, so bestimmt man das Atomengewicht der Substanz auf ähnliche Weise, wie bei sauren organischen Substanzen. Wählt man das schwefelsaure Salz, und ist dasselbe auflöslich, so kann man durch die Auflösung eines Baryterdesalzes die Schwefelsäure genau bestimmen, und das Atomengewicht der organischen Base berechnen, nachdem man sich überzeugt hat, ob und wie viel Krystallisationswasser im Salze enthalten war.

Die Sättigungscapacität der organischen Basen bestimmt man indessen noch auf eine andere Weise. Ueber eine gewogene gut getrocknete Menge derselben leitet man gut getrocknetes Chlorwasserstoffgas. Sie verbindet sich mit demselben leicht und unter Erwärmung. Man läfst darauf, um alle überschüssige Chlorwasserstoffsäure zu entfernen, einen Strom von trockener atmosphärischer Luft so lange darüber strömen (wobei man sich des Apparates, der S. 604. abgebildet ist, bedienen kann), bis das Gewicht der Substanz sich nicht mehr ändert. Die Gewichtszunahme besteht in aufgenommener Chlorwasserstoffsäure. Oft indessen entweicht hierbei eine gewisse Menge Wasser aus der Base, in welchem Falle man das Salz in Wasser auflösen und den Chlorwasserstoffgehalt als Chlorsilber bestimmen mufs.

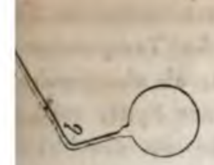
Bei den indifferenten organischen Substanzen, welche keine salzartige Verbindungen mit Basen oder Säuren bilden, kann man weit schwieriger die Richtigkeit der Analyse beurtheilen. Bei diesen muſs man sich damit begnügen, zu untersuchen, ob das gefundene Verhältniſs der Bestandtheile ganzen Atomenzahlen von Kohle, Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff entspricht, was indessen mit sehr kleinen Abweichungen bei solchen Substanzen, die aus sehr vielen Atomen dieser einfachen Stoffe zusammengesetzt sind, sehr oft der Fall sein kann, wenn auch die Analyse nicht ganz richtig ist. — Sind indessen die Substanzen flüchtig, so ist die Bestimmung des specifischen Gewichts des Dampfes der flüchtigen Substanz ein vortreffliches Mittel, um die Richtigkeit der Analyse zu beurtheilen.

Man bedient sich hierzu am besten der Methode und des Apparates, welche wesentlich Dumas schon vor längerer Zeit angegeben hat (Poggendorff's Ann., Bd. IX. S. 295.). Der Apparat ist sehr einfach, so wie das Verfahren selbst.

Dieses Verfahren besteht darin, daſs man ein passendes Gefäſs, am besten eine Glaskugel mit einem engen Halse, wägt, darauf in dieses Gefäſs von dem flüchtigen Körper hineinthut, von dessen Dampf das specifische Gewicht bestimmt werden soll, dann das Gefäſs einige Zeit hindurch, ungefähr 30° C., über den Siedpunkt des flüchtigen Körpers erhitzt, worauf man die Spitze des Halses mit der Löthrohrflamme zuschmilzt, während man genau die erhöhte Temperatur beobachtet, welche das Gefäſs beim Erhitzen angenommen hat. Man wägt darauf das Gefäſs wiederum, und bestimmt endlich den Rauminhalt des Gefäſses, wenn dies nicht schon gleich im Anfange des Versuches geschehen ist.

Man nimmt hierzu eine in der Glashütte geblasene Glaskugel von ungefähr 3 bis 400 Cubikcentimeter Rauminhalt, und löthet an diese eine enge, 8 bis 10 Zoll lange

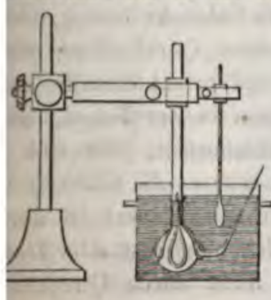
sröhre *a* an, welche ungefähr einen Durchmesser von



1 bis 1½ Linien hat, biegt dieselbe bei *b*, nachdem man vorher das Ende derselben in eine feine Spitze ausgezogen hat. Die Kugel mufs inwendig vollkommen trocken und rein sein; sie wird darauf sorgfältig gewogen; man bemerkt dabei Barometer- und Thermometerstand der atmosphäri-n Luft.

Man mufs nun die organische flüchtige Substanz in Kugel bringen. Dies ist sehr leicht, wenn diese eine ssigkeit ist. Man erwärmt die Kugel sehr gelinde, und gt die offene Spitze in die Flüssigkeit, wodurch durch's alten der Kugel eine gewisse Menge derselben in diese intritt. Es ist nicht nöthig, diese Menge genau zu immen; man mufs nur überzeugt sein, dafs weit mehr on vorhanden ist, als nöthig wäre, damit der Dampf Flüssigkeit den Raum der Kugel ganz erfülle. Unhr 5 bis 6 Grammen der Substanz sind in den meisten en hinreichend, wenn nicht der Dampf derselben ein grofses specifisches Gewicht hat.

Ist die organische Substanz fest, so mufs sie bei geer Hitze geschmolzen werden, während man die Spitze erwärmten Glaskugel in dieselbe taucht. Auch mufs rend dessen der Hals warm erhalten werden, damit Substanz bis in die Kugel gelangen kann.



Ist die Substanz weit flüchtiger als Wasser, so erwärmt man die Glaskugel durch ein Wasserbad. Man befestigt sie zu dem Ende in demselben auf die Weise, wie es beistehender Holzschnitt zeigt. Man setzt ein genaues Thermometer in das Wasserbad.

Wenn die Temperatur des die Kugel umgebenden Wassers den Siedpunkt der organischen Substanz erreicht hat, so entwickelt sich aus der offenen Spitze ein Strom von Dampf desselben. Man läſst die Temperatur des Wassers ungefähr 30° höher steigen, als der Siedpunkt der Substanz ist. Bemerkt man in der Spitze und dem kleinen Theile der Glasröhre, welche aus dem Wasser hervorragt, Tropfen der Substanz, welche sich aus dem Dampfe derselben verdichtet haben, so müssen diese durch glühende Kohlen, die man auſserhalb dieses Theils der Röhre hält, entfernt werden. Bemerkt man keinen Dampf mehr, der aus der Spitze entweicht, was man unter andern auch daran sehen kann, daſs eine Flamme, in die Nähe der Spitze gebracht, sich nicht bewegt, so schmilzt man schnell die Spitze der Glasröhre durch eine Löthrohrflamme zu, während man zugleich genau den Stand des Thermometers beobachtet, das im Wasserbade steht. Man nimmt darauf sogleich die Kugel aus dem Bade, trocknet sie von auſsem sehr gut, und wägt sie nach dem vollständigen Erkalten sehr genau, wobei man sieht, ob der Barometer- und Thermometerstand der Luft derselbe ist, wie beim Abwägen der leeren Kugel.

Durch den entwichenen Dampf der überschüssig angewandten flüchtigen Substanz ist die atmosphärische Luft aus der Glaskugel ausgetrieben worden, doch in den meisten Fällen nicht ganz vollständig. Um nun zu wissen, wie viel davon an Volum noch vorhanden war, und wie viel das Volum des Dampfes der Substanz betrug, taucht man die Röhre der Glaskugel unter Quecksilber, macht einen Feilstrich an der Spitze, und bricht dieselbe unter Quecksilber ab. Der leere Raum in der Kugel, durch die Verdichtung des Dampfes entstanden, füllt sich mit Quecksilber. Man benetzt von auſsem die Glaskugel an der Stelle, wo sich noch Luftblasen innerhalb derselben zeigen, mit Aether, damit sich möglichst aller Dampf der Substanz verdichte. Den nicht durch Quecksilber

erfüllten Raum der Kugel füllt man genau mit Wasser, dessen Volum man in einer kleinen graduirten Röhre genau gemessen hat. Man erfährt dadurch das Volum der atmosphärischen Luft, welche durch den Dampf der Substanz nicht ausgetrieben worden ist. Man gießt darauf das Quecksilber der Kugel in eine größere graduirte Röhre aus, und bestimmt durch das Volum desselben das Volum des Dampfes der Substanz.

Das Volum der rückständigen atmosphärischen Luft beträgt gewöhnlich 1 bis 3 Cubikcentimeter. Manchmal ist sogar nichts davon vorhanden, und der Raum der Glaskugel wird ganz von dem Quecksilber ausgefüllt. Bisweilen indessen kann das Volum an rückständiger atmosphärischer Luft ziemlich beträchtlich sein, besonders wenn die Erhitzung des Kolbens zu lange gewährt, und dieselbe nicht immer gleichmäßig gewesen ist.

Ist die organische Substanz schwerer flüchtig als Wasser, so nimmt man statt des Wasserbades das Bad einer Flüssigkeit, welche einen höheren Siedpunkt hat. Für Substanzen, deren Siedpunkt zwischen 100 und 200° C. liegt, paßt am besten ein Bad von Chlorzink, das Soltmann vorgeschlagen hat. Dies hat nämlich die Eigenschaft, beim starken und lange dauernden Erhitzen nichts Festes abzusetzen, denn nachdem die concentrirte Chlorzinkauflösung ihr Wasser durch's Erhitzen verloren hat, fängt sie bei stärkerer Hitze nach und nach an sich zu verflüchtigen, ohne zu erstarren.

Es läßt sich aus den gefundenen Resultaten das specifische Gewicht des Dampfes berechnen, am einfachsten vermittelst Logarithmen, und zwar nach einer Regel, die in den folgenden Formeln ausgesprochen ist, bei welcher auf alle Umstände Rücksicht genommen ist:

$$\text{Log. } V - \text{Log. } (V - v) - \text{Log. } (1 + \delta (t' - t)) + \text{Log. } (1 + \lambda t') - \text{Log. } (1 + \lambda t) = \text{Log. } A$$

$$\text{Log. } A + \text{Log. } P - \text{Log. } V - \text{Log. } s = \text{Log. } B$$

$$\text{Specifisches Gewicht} = A + B.$$

Die Buchstaben in diesen Formeln haben folgende Bedeutung:

$t'$ = die hohe Temperatur, bei der das Gefäfs zugeschmolzen worden ist.

$t$ = die gewöhnliche Temperatur, bei der die Wägungen vorgenommen worden; beide Temperaturen in Centesimalgraden ausgedrückt.

$V$ = Volum des Gefäfses bei der Temperatur t, in Cubikcentimetern ausgedrückt.

$V - v$ = Volum des luftfreien Dampfs bei der Temperatur t, ebenfalls in Cubikcentimetern (v ist das Volum der dem Dampfe beigemengten atmosphärischen Luft).

$\delta$ = der Ausdehnungscoëfficient des Glases, oder die Gröfse, um welche eine Glasmasse, die bei 0° das Volumen Eins (z. B. 1 Cubikcentimeter) einnimmt, für jeden Centesimalgrad im Volumen zunimmt.

$\lambda$ = dieselbe Gröfse für die Luft, und überhaupt für alle Gase; nach Rudberg's neuer Bestimmung (Poggendorff's Annalen, Bd. XLI. S. 271.) = 0,00365.

$1 + \lambda t'$ = also das Volum einer Luftmasse bei der Temperatur t', deren Volum bei 0° = 1.

$1 + \lambda t$ = eben so das Volum einer Luftmasse bei der Temperatur t, deren Volum bei 0° = 1.

$1 + \delta(t' - t)$ = das Volum einer Glasmasse bei der Temperatur t', deren Volum bei t° = 1, oder was ziemlich dasselbe ist, bei 0° = 1 wäre.

$P$ = der Gewichtsüberschufs des dampfvollen über den luftvollen Ballon, in Grammen.

$s$ = Gewicht eines Cubikcentimeters atmosphärischer Luft bei der gewöhnlichen Temperatur t, und bei dem während des Versuchs

suches stattfindenden Barometerstand *b*, ebenfalls in Grammen.

)ie Herleitung der obigen Formeln findet man in endorff's Annalen, Bd. XLI. S. 449., näher aus-ler gesetzt, weshalb hier nur darauf hingewiesen die practische Anwendung derselben wird folgen-eispiel erläutern, bei welchem die rückständige at-ärische Luft beträchtlich ist.

;esetzt es seien die Resultate eines Versuches fol-:

$$\begin{array}{llrl} V = 272{,}00 \text{ Cubikc.} & t' = & 198^{\circ}{,}7 \text{ C.} \\ v = 20{,}85 & t = & 21\ {,}2 \\ \hline V-v = 251{,}15 & t'-t = & 177\ {,}5 \\ P = 0{,}541 \text{ Grm.} & b = & 756\ {,}8 \text{ Millimeter bei } 0^{\circ}. \end{array}$$

)ann ist die Rechnung:

$$\begin{array}{rl} \text{Log. } V = & 2{,}43457 \\ \text{Log. } (V-v) = & 2{,}39993 \\ \hline & 0{,}03464 \\ \text{Log. } (1+\delta(t'-t)) = & 0{,}00208 \\ \hline & 0{,}03256 \\ \text{Log. } (1+\lambda t') = & 0{,}23685 \\ \hline & 0{,}26941 \\ \text{Log. } (1+\lambda t) = & 0{,}03236 \\ \hline & 0{,}23705 \ldots . \text{ Zahl } 1{,}726 \\ \text{Log. } P = & 0{,}73320 - 1 \\ \hline & 0{,}97025 - 1 \\ \text{Log. } V = & 2{,}43457 \\ \hline & 0{,}53568 - 3 \\ \text{Log. } s = & 0{,}07934 - 3 \\ \hline & 0{,}45634 \ldots \text{ Zahl } 2{,}860 \end{array}$$

$$\text{Specifisches Gewicht} = 4{,}586$$

Jm das Gewicht eines Cubikcentimeters von dem fe bei 0° und bei dem Barometerstand 760mm,00 zu erhalten, addirt man zum Logarithmen des oben lenen specifischen Gewichts den Logarithmen vom

## Taf. I. Ausdehnung der Gase für hundertheilige Grade.

$\lambda = 0,00365.$

| t. | Log. (1+λt) | Untersch. | t. | Log. (1+λt) | Untersch. |
|---|---|---|---|---|---|
| 0 | 0,00000 | | 30 | 0,04513 | 143 |
| 1 | 0,00158 | 158 | 31 | 0,04655 | 142 |
| 2 | 0,00316 | 158 | 32 | 0,04798 | 143 |
| 3 | 0,00473 | 157 | 33 | 0,04939 | 141 |
| 4 | 0,00629 | 156 | 34 | 0,05080 | 141 |
| 5 | 0,00785 | 156 | 35 | 0,05222 | 142 |
| 6 | 0,00941 | 156 | 36 | 0,05362 | 140 |
| 7 | 0,01096 | 155 | 37 | 0,05502 | 140 |
| 8 | 0,01250 | 154 | 38 | 0,05641 | 139 |
| 9 | 0,01404 | 154 | 39 | 0,05780 | 139 |
| 10 | 0,01557 | 153 | 40 | 0,05918 | 138 |
| 11 | 0,01710 | 153 | 41 | 0,06056 | 138 |
| 12 | 0,01862 | 152 | 42 | 0,06194 | 138 |
| 13 | 0,02013 | 151 | 43 | 0,06331 | 137 |
| 14 | 0,02164 | 151 | 44 | 0,06468 | 137 |
| 15 | 0,02315 | 151 | 45 | 0,06605 | 137 |
| 16 | 0,02465 | 150 | 46 | 0,06741 | 136 |
| 17 | 0,02615 | 150 | 47 | 0,06876 | 135 |
| 18 | 0,02764 | 149 | 48 | 0,07011 | 135 |
| 19 | 0,02912 | 148 | 49 | 0,07146 | 135 |
| 20 | 0,03060 | 148 | 50 | 0,07280 | 134 |
| 21 | 0,03207 | 147 | 51 | 0,07414 | 134 |
| 22 | 0,03354 | 147 | 52 | 0,07547 | 133 |
| 23 | 0,03501 | 147 | 53 | 0,07680 | 133 |
| 24 | 0,03647 | 146 | 54 | 0,07813 | 133 |
| 25 | 0,93792 | 145 | 55 | 0,07945 | 132 |
| 26 | 0,03937 | 145 | 56 | 0,08077 | 132 |
| 27 | 0,04082 | 145 | 57 | 0,08209 | 132 |
| 28 | 0,04226 | 144 | 58 | 0,08340 | 131 |
| 29 | 0,04370 | 144 | 59 | 0,08470 | 130 |

## Ausdehnung der Gase.

| Log. (1 + λ t) | Untersch. | t. | Log. (1 + λ t) | Unterschied. |
|---|---|---|---|---|
| 0,08600 | 130 | 90 | 0,12336 | 119 |
| 0,08730 | 130 | 91 | 0,12455 | 119 |
| 0,08860 | 130 | 92 | 0,12574 | 119 |
| 0,08989 | 129 | 93 | 0,12693 | 119 |
| 0,09117 | 128 | 94 | 0,12811 | 118 |
| 0,09246 | 129 | 95 | 0,12929 | 118 |
| 0,09374 | 128 | 96 | 0,13046 | 117 |
| 0,09501 | 127 | 97 | 0,13163 | 117 |
| 0,09628 | 127 | 98 | 0,13280 | 117 |
| 0,09755 | 127 | 99 | 0,13397 | 117 |
| 0,09882 | 127 | 100 | 0,13513 | 116 |
| 0,10008 | 126 | 101 | 0,13629 | 116 |
| 0,10133 | 125 | 102 | 0,13745 | 116 |
| 0,10259 | 126 | 103 | 0,13860 | 115 |
| 0,10384 | 125 | 104 | 0,13975 | 115 |
| 0,10508 | 124 | 105 | 0,14090 | 115 |
| 0,10633 | 125 | 106 | 0,14205 | 115 |
| 0,10757 | 124 | 107 | 0,14319 | 114 |
| 0,10880 | 123 | 108 | 0,14433 | 114 |
| 0,11003 | 123 | 109 | 0,14546 | 113 |
| 0,11126 | 123 | 110 | 0,14659 | 113 |
| 0,11249 | 123 | 111 | 0,14772 | 113 |
| 0,11371 | 122 | 112 | 0,14885 | 113 |
| 0,11493 | 122 | 113 | 0,14997 | 112 |
| 0,11614 | 121 | 114 | 0,15109 | 112 |
| 0,11735 | 121 | 115 | 0,15221 | 112 |
| 0,11856 | 121 | 116 | 0,15333 | 112 |
| 0,11977 | 121 | 117 | 0,15444 | 111 |
| 0,12097 | 120 | 118 | 0,15555 | 111 |
| 0,12217 | 120 | 119 | 0,15666 | 111 |

## Ausdehnung der Gase.

| t. | Log. (1+λt) | Untersch. | t. | Log. (1+λt) | Unterschied |
|---|---|---|---|---|---|
| 120 | 0,15776 | 110 | 150 | 0,18963 | 102 |
| 121 | 0,15886 | 110 | 151 | 0,19065 | 102 |
| 122 | 0,15996 | 110 | 152 | 0,19167 | 102 |
| 123 | 0,16105 | 109 | 153 | 0,19269 | 102 |
| 124 | 0,16215 | 110 | 154 | 0,19371 | 102 |
| 125 | 0,16324 | 109 | 155 | 0,19472 | 101 |
| 126 | 0,16432 | 108 | 156 | 0,19573 | 101 |
| 127 | 0,16541 | 109 | 157 | 0,19674 | 101 |
| 128 | 0,16649 | 108 | 158 | 0,19775 | 101 |
| 129 | 0,16757 | 108 | 159 | 0,19875 | 100 |
| 130 | 0,16864 | 107 | 160 | 0,19975 | 100 |
| 131 | 0,16972 | 108 | 161 | 0,20075 | 100 |
| 132 | 0,17079 | 107 | 162 | 0,20175 | 100 |
| 133 | 0,17186 | 107 | 163 | 0,20275 | 100 |
| 134 | 0,17292 | 106 | 164 | 0,20374 | 99 |
| 135 | 0,17399 | 107 | 165 | 0,20473 | 99 |
| 136 | 0,17505 | 106 | 166 | 0,20572 | 99 |
| 137 | 0,17611 | 106 | 167 | 0,20670 | 98 |
| 138 | 0,17716 | 105 | 168 | 0,20769 | 99 |
| 139 | 0,17821 | 105 | 169 | 0,20867 | 98 |
| 140 | 0,17926 | 105 | 170 | 0,20965 | 98 |
| 141 | 0,18031 | 105 | 171 | 0,21063 | 98 |
| 142 | 0,18136 | 105 | 172 | 0,21160 | 97 |
| 143 | 0,18240 | 104 | 173 | 0,21257 | 97 |
| 144 | 0,18344 | 114 | 174 | 0,21354 | 97 |
| 145 | 0,18448 | 104 | 175 | 0,21451 | 97 |
| 146 | 0,18551 | 103 | 176 | 0,21548 | 97 |
| 147 | 0,18655 | 104 | 177 | 0,21644 | 96 |
| 148 | 0,18758 | 103 | 178 | 0,21740 | 96 |
| 149 | 0,18861 | 103 | 179 | 0,21836 | 96 |

## Ausdehnung der Gase.

| Log. (1 + λt) | Untersch. | t. | Log. (1 + λt) | Unterschied. |
|---|---|---|---|---|
| 0,21932 | 96 | 210 | 0,24711 | 89 |
| 0,22028 | 96 | 211 | 0,24801 | 90 |
| 0,22123 | 95 | 212 | 0,24890 | 89 |
| 0,22218 | 95 | 213 | 0,24980 | 90 |
| 0,22313 | 95 | 214 | 0,25069 | 89 |
| 0,22408 | 95 | 215 | 0,25158 | 89 |
| 0,22502 | 94 | 216 | 0,25246 | 88 |
| 0,22597 | 95 | 217 | 0,25335 | 89 |
| 0,22691 | 94 | 218 | 0,25423 | 88 |
| 0,22785 | 94 | 219 | 0,25512 | 89 |
| 0,22879 | 94 | 220 | 0,25600 | 88 |
| 0,22972 | 93 | 221 | 0,25687 | 87 |
| 0,23065 | 93 | 222 | 0,25775 | 88 |
| 0,23158 | 93 | 223 | 0,25863 | 88 |
| 0,23251 | 93 | 224 | 0,25950 | 87 |
| 0,23344 | 93 | 225 | 0,26037 | 87 |
| 0,23437 | 93 | 226 | 0,26124 | 87 |
| 0,23529 | 92 | 227 | 0,26211 | 87 |
| 0,23621 | 92 | 228 | 0,26297 | 86 |
| 0,23713 | 92 | 229 | 0,26384 | 87 |
| 0,23805 | 92 | 230 | 0,26470 | 86 |
| 0,23896 | 91 | 231 | 0,26556 | 86 |
| 0,23987 | 91 | 232 | 0,26642 | 86 |
| 0,24079 | 92 | 233 | 0,26727 | 85 |
| 0,24170 | 91 | 234 | 0,26813 | 86 |
| 0,24260 | 90 | 235 | 0,26899 | 86 |
| 0,24351 | 91 | 236 | 0,26984 | 85 |
| 0,24441 | 90 | 237 | 0,27069 | 85 |
| 0,24532 | 91 | 238 | 0,27154 | 85 |
| 0,24622 | 90 | 239 | 0,27239 | 85 |

## Ausdehnung der Gase.

| t. | Log. (1+λt) | Untersch. | t. | Log. (1+λt) | Unterschied. |
|---|---|---|---|---|---|
| 240 | 0,27323 | 84 | 270 | 0,29787 | 80 |
| 241 | 0,27408 | 85 | 271 | 0,29867 | 80 |
| 242 | 0,27492 | 84 | 272 | 0,29946 | 79 |
| 243 | 0,27576 | 84 | 273 | 0,30026 | 80 |
| 244 | 0,27660 | 84 | 274 | 0,30105 | 79 |
| 245 | 0,27744 | 84 | 275 | 0,30184 | 79 |
| 246 | 0,27827 | 83 | 276 | 0,30263 | 79 |
| 247 | 0,27911 | 84 | 277 | 0,30342 | 79 |
| 248 | 0,27994 | 83 | 278 | 0,30421 | 79 |
| 249 | 0,28077 | 83 | 279 | 0,30500 | 79 |
| 250 | 0,28160 | 83 | 280 | 0,30578 | 78 |
| 251 | 0,28243 | 83 | 281 | 0,30656 | 78 |
| 252 | 0,28326 | 83 | 282 | 0,30735 | 79 |
| 253 | 0,28408 | 82 | 283 | 0,30813 | 78 |
| 254 | 0,28490 | 82 | 284 | 0,30891 | 78 |
| 255 | 0,28573 | 83 | 285 | 0,30968 | 77 |
| 256 | 0,28655 | 82 | 286 | 0,31046 | 78 |
| 257 | 0,28737 | 82 | 287 | 0,31123 | 77 |
| 258 | 0,28818 | 81 | 288 | 0,31201 | 78 |
| 259 | 0,28900 | 82 | 289 | 0,31278 | 77 |
| 260 | 0,28981 | 81 | 290 | 0,31355 | 77 |
| 261 | 0,29062 | 81 | 291 | 0,31432 | 77 |
| 262 | 0,29144 | 82 | 292 | 0,31590 | 77 |
| 263 | 0,29225 | 81 | 293 | 0,31586 | 77 |
| 264 | 0,29305 | 80 | 294 | 0,31662 | 76 |
| 265 | 0,29386 | 81 | 295 | 0,31738 | 76 |
| 266 | 0,20466 | 80 | 296 | 0,31815 | 77 |
| 267 | 0,29547 | 81 | 297 | 0,31891 | 76 |
| 268 | 0,29627 | 80 | 298 | 0,31967 | 76 |
| 269 | 0,29707 | 80 | 299 | 0,32043 | 76 |

## Taf. II. Ausdehnung des Glases.

$\delta = \frac{1}{37000}$.

| t′ — t C°. | Log. (1 + δ(t′ — t)) | Untersch. | t′ — t. C°. | Log. (1 + δ(t′ — t)) | Unterschied. |
|---|---|---|---|---|---|
| 100° | 0,00117 | | 200° | 0,00234 | 12 |
| 110 | 0,00129 | 12 | 210 | 0,00246 | 12 |
| 120 | 0,00140 | 11 | 220 | 0,00257 | 11 |
| 130 | 0,00152 | 12 | 230 | 0,00269 | 12 |
| 140 | 0,00164 | 12 | 240 | 0,00281 | 12 |
| 150 | 0,00176 | 12 | 250 | 0,00293 | 12 |
| 160 | 0,00187 | 11 | 260 | 0,00304 | 11 |
| 170 | 0,00199 | 12 | 270 | 0,00316 | 12 |
| 180 | 0,00211 | 12 | 280 | 0,00328 | 12 |
| 190 | 0,00222 | 11 | 290 | 0,00339 | 11 |

## Taf. III. Gewicht eines Cubikcentimeters Luft in Grammen = s.

| t C°. | Log. s b=760mm,0 | Unterschied. | t C°. | Log. s b=760,mm0 | Unterschied. | t C°. | Log. s b=760,mm0 | Unterschied. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 0 | 0,11363—3 | | 10 | 0,09807—3 | 153 | 20 | 0,08303—3 | 148 |
| 1 | 0,11205—3 | 158 | 11 | 0,09654—3 | 153 | 21 | 0,08156—3 | 147 |
| 2 | 0,11048—3 | 157 | 12 | 0,09502—3 | 152 | 22 | 0,08009—3 | 147 |
| 3 | 0,10890—3 | 158 | 13 | 0,09350—3 | 152 | 23 | 0,07863—3 | 146 |
| 4 | 0,10734—3 | 156 | 14 | 0,09199—3 | 151 | 24 | 0,07717—3 | 146 |
| 5 | 0,10578—3 | 156 | 15 | 0,09048—3 | 151 | 25 | 0,07571—3 | 146 |
| 6 | 0,10423—3 | 155 | 16 | 0,08898—3 | 150 | 26 | 0,07426—3 | 145 |
| 7 | 0,10268—3 | 155 | 17 | 0,08749—3 | 149 | 27 | 0,07281—3 | 145 |
| 8 | 0,10113—3 | 155 | 18 | 0,08600—3 | 149 | 28 | 0,07137—3 | 144 |
| 9 | 0,09960—3 | 153 | 19 | 0,08451—3 | 149 | 29 | 0,06994—3 | 143 |

**Taf. IV. Berichtigung zu den Logarithmen Taf. III., wenn b, d. h. der Barometerst[and] bei der Wägung über oder unter 760 Millimeter ist.**

| Millimeter | über 760mm,0 additiv unter 760mm,0 subtractiv | Millimeter | über 760mm,0 additiv unter 760mm,0 subtractiv | Millimeter | über 760mm,0 additiv unter 760mm,0 subtractiv |
|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 0,00057 | 4 | 0,00228 | 7 | 0,00399 |
| 2 | 0,00114 | 5 | 0,00285 | 8 | 0,00456 |
| 3 | 0,00171 | 6 | 0,00342 | 9 | 0,00513 |

Für die Zehntel und Hundertel vom Millimeter [illegible] man diese Zahlen respective um eine und um zwei Decimalstellen rechts.

Vorhin wurde gesagt, dafs die Wägung des Dam[illegible] einer Substanz eine Prüfung der Richtigkeit einer [illegible] dieser Substanz abgebe. Wie das möglich sei, [illegible] aus Folgendem erhellen:

Bekanntlich sind die Atomgewichte der Körper [illegible] geradezu die specifischen Gewichte des Dam[illegible] derselben gegen das zur Einheit angenommene sp[illegible] Gewicht des Sauerstoffgases oder einfache Mul[illegible] oder Submultipla von ihnen. Wenn man also die A[illegible] gewichte mit 1,1026, dem specifischen Gewicht des S[illegible] [illegible] gegen das zur Einheit angenommene der [illegible] multiplicirt, so hat man die specifischen Gewichte [illegible] der Körper gegen dieselbe Einheit entw[illegible] geradezu oder einfache Multipla oder Submultipla [illegible] von allen Körpern, von einfa[illegible] [illegible] So ist das Atomgew[illegible] [illegible] des Sauerstoffs zur Ein[illegible] [illegible] und das specifische Gewicht [illegible] = [illegible] × 1,1026 = 8,70 übereinstimm[illegible] mit der [illegible] 8,72 [illegible] Das Atomgewicht

'assers (Sauerstoff gleich Eins gesetzt) ist 1,1248, und
s specifische Gewicht seines Dampfes wäre hiernach
1248 × 1,1026 = 1,240, nahe doppelt so grofs, als das
rch Versuche gefundene 0,623.

Ob die so berechneten specifischen Gewichte mit
n wirklich beobachteten geradezu zusammenfallen, wie
im Joddampf, oder erst nach Multiplication oder Di-
ion durch eine einfache Zahl, wie beim Wasserdampf,
st sich nur durch Versuche entscheiden. Indefs wis-
n wir aus den bisherigen Erfahrungen, dafs die Zahl,
t welcher das berechnete specifische Gewicht multipli-
t oder dividirt werden mufs, um es dem beobachteten
ich zu machen, immer eine sehr einfache ganze oder
brochene Zahl ist. Wenn wir also das specifische Ge-
cht eines Dampfes geradezu aus dem Atomgewicht ab-
ten, d. h., wenn die Substanz eine einfache ist, ihr
omgewicht mit 1,1026 multipliciren, oder, wenn die
bstanz eine zusammengesetzte ist, die Atomgewichte der
standtheile respective mit der Anzahl der Atome und
it 1,1026 multipliciren und die Producte addiren, so
ufs das so berechnete specifische Gewicht, verglichen
it dem beobachteten, entweder mit diesem einerlei sein,
ler in einem einfachen Verhältnisse zu diesem stehen.
hut es dieses, so können wir die Analyse oder die
Vägung für richtig ansehen.

Das Verhältnifs, in welchem das berechnete zu dem
obachteten specifischen Gewichte steht, lehrt, ob das
as eine Verdichtung oder eine Verdünnung erfahren
be. Es ist eine Verdichtung eingetreten, wenn das
obachtete specifische Gewicht gröfser ist als das be-
chnete; dagegen hat eine Verdünnung statt gefunden,
nn das Umgekehrte der Fall ist.

Die Auffindung des Verdichtungs- oder Verdünnungs-
rhältnisses kann als der eigentliche Zweck der Wä-
g von Dämpfen betrachtet werden; denn wenn man
ses Verhältnifs gefunden hat, kann man umgekehrt aus

dem Atomgewichte der Substanz, oder, wenn es eine zusammengesetzte ist, aus der Anzahl und dem Gewichte der Atomen ihrer Bestandtheile das specifische Gewicht des Dampfes mit ungleich gröſserer Genauigkeit berechnen, als es durch die Wägung zu bestimmen möglich ist.

Ein Paar Beispiele werden dies vollends verdeutlichen.

Zunächst eins von einer einfachen Substanz. Das specifische Gewicht des Schwefeldampfes ist beobachtet worden von Dumas 6,51 bis 6,617, von Mitscherlich $= 6{,}9$. Berechnet aus dem Atomgewicht ist es $2{,}0116 \times 1{,}1026 = 2{,}2181$, welche Zahl drei Mal so gering ist, als die beobachtete. Dürfen wir annehmen, daſs das wirkliche Gewicht genau drei Mal so groſs sei als das so berechnete, d. h., daſs der Schwefeldampf bei gleichem Volume drei Mal so viel Atome als das Sauerstoffgas enthalte, so wird es $2{,}2181 \times 3 = 6{,}6543$ sein müssen.

Als Beispiel einer zusammengesetzten Substanz mag der Oxaläther dienen. Nach der Analyse von Dumas besteht derselbe aus 1 Atom Aether $= C^4 H^{10} O$ und 1 Atom Oxalsäure $= C^2 O^3$. Zur Berechnung des specifischen Gewichts seines Dampfes hat man aus der Erfahrung das des Sauerstoffgases $= 1{,}1026$ und das des Wasserstoffgases $= 0{,}0688$; das des Kohlendampfs, da dieser Körper für sich noch nicht in Dampfgestalt versetzt ist, kann nur aus dem Atomgewichte hergeleitet werden, und angenommen, daſs es diesem geradezu entspreche, ist es $0{,}76437 \times 1{,}1026 = 0{,}8428$. Damit hat man nun:

$$\text{1 Atom Aether.} \begin{cases} 4\,C = 4 \times 0{,}8428 = 3{,}3712 \\ 10\,H = 10 \times 0{,}0688 = 0{,}6880 \\ 1\,O = 1 \times 1{,}1026 = 1{,}1026 \end{cases} 5{,}1618.$$

$$\text{1 Atom Oxalsäure.} \begin{cases} 2\,C = 2 \times 0{,}8428 = 1{,}6856 \\ 3\,O = 3 \times 1{,}1026 = 3{,}3078 \end{cases} 4{,}9934.$$

Berechnetes spec. Gewicht $= 10{,}1552$.

Das von Dumas beobachtete specifische Gewicht ist $= 5{,}087$. Da nun dieses sehr nahe die Hälfte von

m berechneten ist, so schliefst man daraus 1) dafs die ıalyse richtig gewesen sei, und 2) dafs das specifische :wicht in Wahrheit genau die Hälfte des berechneten er $10{,}1552 \times \frac{1}{2} = 5{,}0776$ sei, dafs also 1 Volum Oxalıer enthalte $\frac{1}{2}$ Atom Oxaläther oder 3 Atome Kohle, Atome Wasserstoff und 2 Atome Sauerstoff. Man nnte auch bestimmen, wie viele Volume Aether und alsäure in einem Volum Oxaläther enthalten sind, müfste er dabei für die Oxalsäure, die noch nicht in Dampf:talt gewogen ist, ein hypothetisches specifisches Ge:ht annehmen. Das berechnete specifische Gewicht des therdampfs, nämlich 5,1618, ist doppelt so grofs als das ›bachtete; nimmt man an, es verhalte sich mit dem speci:hen Gewicht des Oxalsäuredampfs eben so, d. h. es bege in Wirklichkeit $4{,}9934 \times \frac{1}{2} = 2{,}4967$, so hätten sich Volum Aether- und 1 Volum Oxalsäuredampf zu 1 Voı Oxalätherdampf verdichtet. So hypothetisch diese rdichtung ist, so hypothetisch ist übrigens auch die Anıl der im Oxalätherdampf angenommenen Volume Kohdampf. Statt vorhin 3 Vol. Kohlendampf in 1 Vol. alätherdampf angenommen wurden, könnten auch z. B. darin enthalten sein, wenn es sich nachweisen liefse, ; das specifische Gewicht desselben nicht 0,8428, sonm $\frac{1}{2} \times 0{,}8428 = 0{,}4214$ wäre, wie es die französischen ıemiker in der That annehmen.





# Tafeln,

welche dazu dienen,

ei quantitativen Analysen aus der
efundenen Menge einer Substanz die
einer andern zu berechnen.

ei der quantitativen chemischen Analyse einer Sub-
nz erhält man bekanntlich die näheren Bestandtheile
selben selten für sich und durch unmittelbare Wägung
selben, sondern häufig verbunden mit andern Stoffen,
. den Schwefel und die Schwefelsäure als schwefel-
re Baryterde. Oft geschieht es auch, dafs eine Ver-
dung, welche einen Bestandtheil der zerlegten Sub-
z ausmacht, z. B. ein Oxyd, durch den Gang der
lyse in eine andere Verbindung, z. B. in eine Chlor-
r Schwefelverbindung, umgewandelt, und diese statt
r abgeschieden wird. Endlich tritt auch zuweilen der
l ein, dafs man es der gröfsern Genauigkeit wegen
zieht, statt des näheren Bestandtheils einer Substanz
er den entfernten zu bestimmen, wovon die Ausschei-
g des Quecksilbers statt des Quecksilberoxyds ein
spiel liefert.

In allen diesen und ähnlichen Fällen ist man genö-
t, das Gesuchte, die Mengen der näheren Bestand-
ile der analysirten Substanz, aus den bei der Analyse
altenen zusammengesetzten oder einfachen Stoffen erst
berechnen.

Zur möglichsten Erleichterung solcher Rechnungen
rden die folgenden Tafeln entworfen.

In der ersten Spalte dieser Tafeln sind unter der
berschrift: Gefunden, die Namen der Substanzen an-
eben, welche bei analytischen Untersuchungen gefun-
 werden, und deren Menge man durch unmittelbare
gung bestimmen kann. Zugleich sind die chemischen
rmeln dieser Körper, deren sich Berzelius bedient,
 die Zusammensetzung derselben symbolisch auszu-
.

drücken, mit angeführt, in der Absicht, um jede Z
deutigkeit zu vermeiden, die in manchen Fällen, hins
lich der Zusammensetzung, durch den bloſsen Namen
stehen könnte. Eine Erklärung dieser Formeln f
man in Berzelius Lehrbuch der Chemie, Th. V. S
(der dritten Auflage der deutschen Uebersetzung.)

In der zweiten Spalte, welche die Ueberschrift:
sucht, führt, sind die Namen von den Substanzen
gegeben, deren Menge aus dem Gewichte der Sub
zen der ersten Spalte berechnet werden soll. Auch
bei sind die chemischen Formeln angegeben.

In der dritten Spalte, welche mit 1 bezeichnet
findet man die Menge der in der zweiten Spalte a
führten (gesuchten) Substanz, welche in 1,00000 Th
von irgend einer Gewichtsbestimmung der in der e
Spalte angegebenen (gefundenen) Substanz enthalten
oder 1,00000 Theilen derselben entspricht. Durch
rückung des Komma's zur Rechten erfährt man die M
gen der gesuchten Substanz in 10, 100, 1000 u. s. w. T
len der gefundenen Substanz.

In den folgenden acht Spalten mit den Ueberse
ten 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8 und 9 sind die Mengen der
suchten Substanzen enthalten, welche in 2,00000, 3,00
4,00000, 5,00000, 6,00000, 7,00000, 8,00000 und 9,00
Theilen von irgend einer Gewichtsbestimmung von
daneben stehenden gefundenen Substanzen enthalten
oder denselben entsprechen.

Durch bloſse Addition ist es nun leicht, aus j
beliebigen Zahl von einer Gewichtseinheit der gefu
nen Substanzen die Menge der gesuchten Substanz
finden, wenn man für jede Ziffer der Gewichtsm
der gefundenen Substanz die Zahlen zusammenaddirt,
in den letzten 9 Spalten der Tafel unter den Ziffer
schriften neben den gesuchten Substanzen stehen. D
doch die in den Spalten unter 1, 2 u. s. w. bis 9 a
gebenen Zahlen der gesuchten Substanz 1,00000, 2,00

ι. w. Theilen der gefundenen Substanz entsprechen, so
ſs, wenn man die entsprechenden Mengen für 0,1, 0,01,
01 u. s. w. Theile der gefundenen Substanz wissen will,
Komma um eine, zwei, drei u. s. w. Stellen nach links
ückt werden. Auf dieselbe Weise wird das Komma
h rechts gerückt, wenn man die entsprechende Menge
10, 100, 1000 u. s. w. Theile der gefundenen Sub-
ız wissen will.

Man will z. B. wissen, wie viel Kali in 2,658 Grm.
wefelsaurem Kali enthalten sind. Man sucht in der
. Tafel Kalium das schwefelsaure Kali auf, und ad-
: folgende Zahlen zusammen:

Aus der Spalte:

| | | |
|---|---|---|
| ! | (das Komma unverändert) . . | 1,08134 |
| ! | (das Komma um eine Stelle nach links gerückt) . . . . . | 0,32440 |
| | (das Komma um zwei Stellen nach links gerückt) . . . | 0,02703 |
| | (das Komma um drei Stellen nach links gerückt) . . . | 0,00432 |
| i8 | Grm. schwefels. Kali enthalten | 1,43709 Grm. Kali. |

Man sieht leicht ein, daſs man bei fast allen Be-
ımungen die letzten Ziffern der Zahlen, welche zu-
menaddirt werden sollen, weglassen kann, ohne da-
h einen einfluſsreichen Fehler zu begehen.

Durch diese Einrichtung der Tafeln, welche zuerst
ggendorff (dessen Annalen, Bd. XXI. S. 609.) an-
andt hat, vermeiden die, welche nicht gewohnt sind,
bei Berechnungen der Logarithmen-Tafeln zu bedie-
, eine groſse Menge von unangenehmen Multiplica-
en und Divisionen. Aber auch für die, welche mit
arithmen zu rechnen gewohnt sind, gewähren bei che-
h-analytischen Berechnungen diese Tafeln eine grö-
s Bequemlichkeit, als die Logarithmen-Tafeln. Sie
en ferner unendlich genauere Resultate, als die loga-

rithmischen Rechenstäbe und die verschiebbaren Aequi-
valenten-Scalen, welche bei genauen Untersuchungen von
keinem Chemiker gebraucht werden dürfen.

Die in den Tafeln enthaltenen Zahlen sind aus den
Atomengewichten der einfachen Körper berechnet wor-
den, welche Berzelius angenommen, und welche er
gröfstentheils aus Versuchen hergeleitet hat, die von ihm
selbst angestellt worden sind. Sie sind zum Theil nach
neuen Annahmen von Berzelius bestimmt worden (Pog-
gendorff's Annalen, Band XIV. S. 566.). Damit man
sich selbst von der Richtigkeit der in den Tafeln ange-
gebenen Zahlen überzeugen kann, sind vor den Tafeln
diese Atomengewichte der einfachen Körper angegeben
worden.

In den Tafeln sind nur alle diejenigen Substanzen
enthalten, aus deren Menge die Quantität anderer berech-
net werden soll, deren im Laufe dieses Werkes Erwäh-
nung geschehen ist.

Nur bei den Tafeln Chlor und Schwefel (XII. und
XXXVI.) ist eine Ausnahme gemacht worden, indem in
diesen der Chlor- und Schwefelgehalt aller bekannten
Chlor- und Schwefelmetalle angegeben ist. Auch ist bei
allen Sauerstoffverbindungen der verschiedenen einfachen
Körper der Gehalt an Sauerstoff sowohl, als auch der
des einfachen Körpers bestimmt worden.

Es ist indessen leicht, aus Substanzen, die nicht
in den Tabellen angeführt worden sind, deren atomisti-
sche Zusammensetzung man indessen kennt, die Quanti-
tät anderer zu berechnen, oder vielmehr zu bestimmen,
wie viel von diesen jenen entspricht. Es sollen hier
nur einige Beispiele angeführt werden, um dies zu ver-
sinnlichen.

Man will z. B. wissen, wie viel eine gegebene Menge
von Kupferoxyd, wenn sie in Chlorwasserstoffsäure auf-
gelöst, und die Auflösung bis zur völligen Trocknifs ab-
gedampft worden ist, Kupferchlorid geben würde. Da

quantitativen analytischen Untersuchungen diese For-
ung nicht leicht vorkommen kann, so ist in der XXIII.
el beim Kupferoxyd nicht angegeben worden, wie
s die Menge von Kupferchlorid ist, welche einer be-
nten Menge von Kupferoxyd entspricht. Es kann
indessen leicht berechnet werden. Die Menge des
feroxyds sei 1,359 Grm. Diese enthalten, nach der
II. Tafel, 3ten und 4ten Reihe, berechnet, 1,085 Grm.
fer und 0,274 Grm. Sauerstoff. Aus der XII. Tafel
lor), 7ten Reihe, wird man ersehen, wie viel dann
74 Grm. Sauerstoff Grm. Chlor entsprechen, nämlich
13 Grm. Addirt man diese zu den 1,085 Grm. Kupfer,
erhält man 2,298 Grm. Kupferchlorid.

Will man hingegen umgekehrt wissen, wie viel eine
gebene Menge Kupferchlorid, etwa 2,298 Grm., Kupfer-
yd geben würde, wenn ersteres in Wasser aufgelöst und
rch eine Auflösung von Kali zersetzt wird, so ersieht
n aus der XII. Tafel (Chlor), 37sten Reihe, wie viel
98 Grm. Kupferchlorid Chlor enthalten, nämlich 1,213
m., also auch 1,085 Grm. Kupfer. Man sieht ferner
der Tafel XII., 8ten Reihe, dafs 1,213 Grm. Chlor
74 Grm. Sauerstoff entsprechen. Addirt man diese zu
85 Grm. Kupfer, so erhält man 1,359 Grm. Kupferoxyd,
lche 2,298 Grm. Kupferchlorid entsprechen.

In einzelnen mehr verwickelten Fällen sind unter
igen Tafeln Bemerkungen gemacht worden, welche sich
Stellen im Werke beziehen. Andere Fälle, welche
ht unmittelbar durch die Tafeln beantwortet werden,
eben sich nach einigem Nachdenken.

Die einfachen Körper, deren Atomengewichte ange-
en sind, sind alphabetisch geordnet worden; in den
genden Tabellen folgen die Tafeln der einfachen Kör-
, deren zusammengesetzte Verbindungen bei Analysen
unden und gesucht werden, ebenfalls nach alphabeti-
er Reihefolge.

---

## Atomengewichte der einfachen Körper.

| Einfache Körper. | Symbol. | Sauerstoff O = 100. |
|---|---|---|
| I. Aluminium. | Al | 171,167 |
| | A̶l | 342,334 |
| II. Antimon. | Sb | 806,452 |
| | S̶b | 1612,904 |
| III. Arsenik. | As | 470,042 |
| | A̶s | 940,084 |
| IV. Baryum. | Ba | 856,880 |
| | B̶a | 1713,760 |
| V. Beryllium. | Be | 331,479 |
| | B̶e | 662,958 |
| VI. Blei. | Pb | 1294,498 |
| | P̶b | 2588,996 |
| VII. Bor. | B | 135,983 |
| | B̶ | 271,966 |
| VIII. Brom. | Br | 489,150 |
| | B̶r | 978,300 |
| IX. Cadmium. | Cd | 696,767 |
| | C̶d | 1393,534 |
| X. Calcium. | Ca | 256,019 |
| | C̶a | 512,038 |
| XI. Cer. | Ce | 574,718 |
| | C̶e | 1149,436 |
| XII. Chlor. | Cl | 221,325 |
| | C̶l | 442,650 |
| XIII. Chrom. | Cr | 351,819 |
| | C̶r | 703,638 |

| Einfache Körper. | Symbol. | Sauerstoff O = 100. |
|---|---|---|
| XIV. Eisen. | Fe | 339,213 |
| | Fe | 678,426 |
| XV. Fluor. | F | 116,900 |
| | F | 233,800 |
| XVI. Gold. | Au | 1243,013 |
| | Au | 2486,026 |
| XVII. Jod. | J | 789,145 |
| | J | 1578,290 |
| XVIII. Iridium. | Jr | 1233,260 |
| | Jr | 2466,520 |
| XIX. Kalium. | K | 489,916 |
| | K | 979,832 |
| XX. Kiesel. | Si | 277,478 |
| | Si | 554,956 |
| XXI. Kobalt. | Co | 368,991 |
| | Co | 737,982 |
| XXII. Kohle. | C | 76,437 |
| | C | 152,875 |
| XXIII. Kupfer. | Cu | 395,695 |
| | Cu | 791,390 |
| XXIV. Lithium. | L | 81,320 |
| | L | 162,640 |
| XXV. Magnesium. | Mg | 158,353 |
| | Mg | 316,706 |
| XXVI. Mangan. | Mn | 345,900 |
| | Mn | 691,800 |
| XXVII. Molybdän. | Mo | 598,525 |
| | Mo | 1197,050 |

| Einfache Körper. | | Symbol. | Sauerstoff 0 = 100. |
|---|---|---|---|
| XXVIII. | Natrium. | Na | 290,897 |
| | | ~~Na~~ | 581,794 |
| XXIX. | Nickel. | Ni | 369,675 |
| | | ~~Ni~~ | 739,350 |
| XXX. | Osmium. | Os | 1244,210 |
| | | ~~Os~~ | 2488,420 |
| XXXI. | Palladium. | Pd | 665,840 |
| | | ~~Pd~~ | 1331,680 |
| XXXII. | Phosphor. | P | 196,155 |
| | | ~~P~~ | 392,310 |
| XXXIII. | Platin. | Pt | 1233,260 |
| | | ~~Pt~~ | 2466,520 |
| XXXIV. | Quecksilber. | Hg | 1265,822 |
| | | ~~Hg~~ | 2531,644 |
| XXXV. | Rhodium. | R | 651,400 |
| | | ~~R~~ | 1302,800 |
| XXXVI. | Schwefel. | S | 201,165 |
| | | ~~S~~ | 402,330 |
| XXXVII. | Selen. | Se | 494,582 |
| | | ~~Se~~ | 989,164 |
| XXXVIII. | Silber. | Ag | 1351,607 |
| | | ~~Ag~~ | 2703,214 |
| XXXIX. | Stickstoff. | N | 88,518 |
| | | ~~N~~ | 177,036 |
| XL. | Strontian. | Sr | 547,285 |
| | | ~~Sr~~ | 1094,570 |
| XLI. | Tantal. | Ta | 1153,715 |
| | | ~~Ta~~ | 2307,430 |



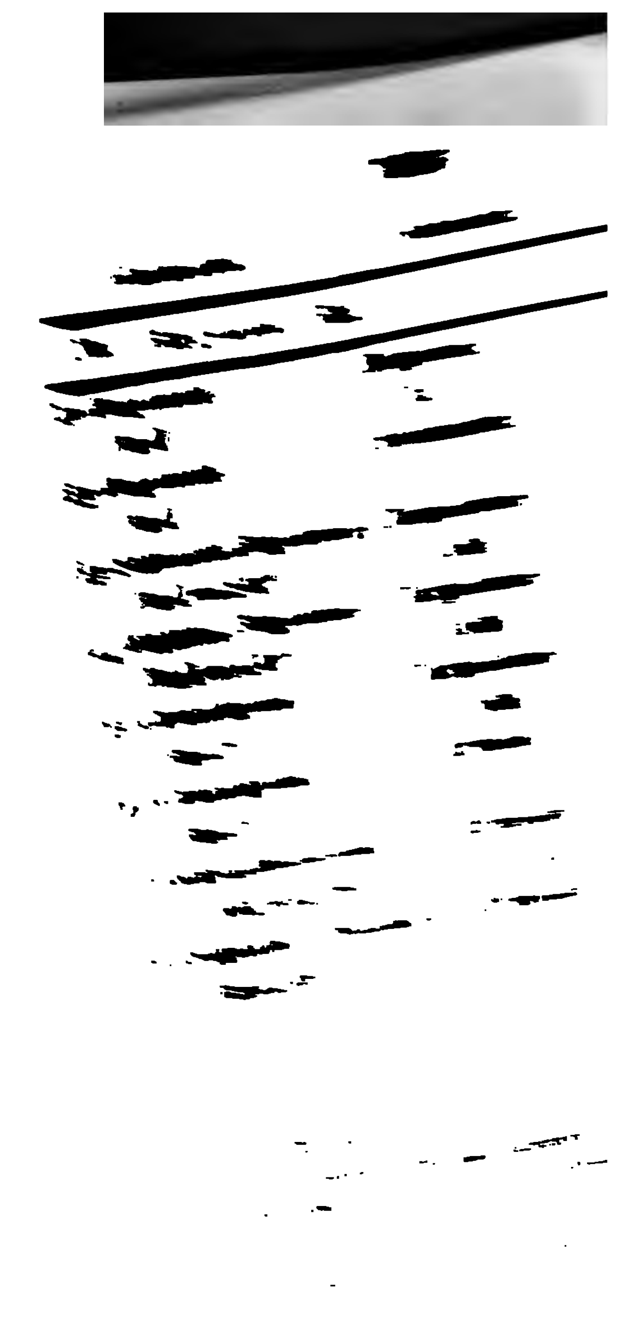

| Einfache Körper. | | Symbol. | Sauerstoff O = 100. |
|---|---|---|---|
| LII. | Tellur. | Te | 802,121 |
| | | ~~Te~~ | 1604,242 |
| LIII. | Thorium. | Th | 744,900 |
| | | ~~Th~~ | 1489,800 |
| LIV. | Titan. | Ti | 303,686 |
| | | ~~Ti~~ | 607,372 |
| LV. | Uran. | U | 2711,360 |
| | | ~~U~~ | 5422,720 |
| LVI. | Vanadin. | V | 855,840 |
| | | ~~V~~ | 1711,680 |
| VII. | Wasserstoff. | H | 6,2398 |
| | | ~~H~~ | 12,4796 |
| VIII. | Wismuth. | Bi | 886,918 |
| | | ~~Bi~~ | 1773,836 |
| LIX. | Wolfram. | W | 1183,200 |
| | | ~~W~~ | 2366,400 |
| L. | Yttrium. | Y | 401,840 |
| | | ~~Y~~ | 803,680 |
| LI. | Zink. | Zn | 403,226 |
| | | ~~Zn~~ | 806,452 |
| LII. | Zinn. | Sn | 735,294 |
| | | ~~Sn~~ | 1470,588 |
| III. | Zirconium. | Zr | 420,238 |
| | | ~~Zr~~ | 840,476 |

| Gefunden. | Gesucht. | 1. | 2 |
|---|---|---|---|
| **I. Aluminium. Al.** | | | |
| 1) Thonerde $AlO^3$ | Aluminium $Al$ | 0,53295 | 1,06… |
| 2) Thonerde $AlO^3$ | Sauerstoff $O^3$ | 0,46705 | 0,93… |
| **II. Antimon. Sb.** | | | |
| 1) Antimonoxyd $SbO^3$ | Antimon $Sb$ | 0,84317 | 1,6… |
| 2) Antimonoxyd $SbO^3$ | Sauerstoff $O^3$ | 0,15683 | 0,31… |
| 3) Antimonichte Säure $SbO^4$ | Antimon $Sb$ | 0,80128 | 1,6… |
| 4) Antimonichte Säure $SbO^4$ | Sauerstoff $O^4$ | 0,19872 | 0,3… |
| 5) Antimonsäure $SbO^5$ | Antimon $Sb$ | 0,76336 | 1,5… |
| 6) Antimonsäure $SbO^5$ | Sauerstoff $O^5$ | 0,23664 | 0,4… |
| 7) Schwefelantimon $SbS^3$ | Antimon $Sb$ | 0,72771 | 1,4… |
| 8) Schwefelantimon $SbS^3$ | Antimonoxyd $SbO^3$ | 0,86307 | 1,7… |
| 9) Antimon $Sb$ | Antimonoxyd $SbO^3$ | 1,18600 | 2,3… |
| 10) Antimon $Sb$ | Antimon. Säure $SbO^4$ | 1,24800 | 2,4… |

| | 4. | 5. | 6. | 7. | 8. | 9. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 36 | 2,13181 | 2,66476 | 3,19772 | 3,73067 | 4,26362 | 4,79658 |
| 4 | 1,86819 | 2,33524 | 2,80228 | 3,26933 | 3,73638 | 4,20342 |
| 51 | 3,37268 | 4,21585 | 5,05902 | 5,90219 | 6,74536 | 7,58853 |
| 49 | 0,62732 | 0,78415 | 0,94098 | 1,09781 | 1,25464 | 1,41147 |
| 85 | 3,20513 | 4,00641 | 4,80770 | 5,60898 | 6,41026 | 7,21155 |
| 15 | 0,79487 | 0,99359 | 1,19230 | 1,39102 | 1,58974 | 1,78845 |
| 08 | 3,05344 | 3,81680 | 4,58016 | 5,34352 | 6,10688 | 6,87024 |
| 92 | 0,94656 | 1,18320 | 1,41984 | 1,65648 | 1,89312 | 2,12976 |
| 13 | 2,91084 | 3,63855 | 4,36626 | 5,09397 | 5,82168 | 6,54939 |
| 21 | 3,45228 | 4,31535 | 5,17842 | 6,04149 | 6,90456 | 7,76763 |
| 00 | 4,74400 | 5,93000 | 7,11600 | 8,30200 | 9,48800 | 10,67400 |
| 00 | 4,99200 | 6,24000 | 7,48800 | 8,73600 | 9,98400 | 11,23200 |

| Gefunden. | Gesucht. | 1. | |
|---|---|---|---|
| **II. Antimon. Sb.** | | | |
| 11) Antimon<br>Sb | Antimonsäure<br>$SbO^5$ | 1,31000 | 2,( |
| 12) Antimon<br>Sb | Schwefelantimon<br>$SbS^3$ | 1,37417 | 2,' |
| **III. Arsenik. As.** | | | |
| 1) Arsenichte Säure<br>$AsO^3$ | Arsenik<br>As | 0,75808 | 1,: |
| 2) Arsenichte Säure<br>$AsO^3$ | Sauerstoff<br>$O^3$ | 0,24192 | 0,4 |
| 3) Arseniksäure<br>$AsO^5$ | Arsenik<br>As | 0,65280 | 1.3 |
| 4) Arseniksäure<br>$AsO^5$ | Sauerstoff<br>$O^5$ | 0,34720 | 0.6 |
| 5) Schwefelarsenik<br>$AsS^3$ | Arsenik<br>As | 0,60903 | 1.2 |
| 6) Schwefelarsenik<br>$AsS^3$ | Arsenichte Säure<br>$AsO^3$ | 0,80338 | 1.6 |
| 7) Schwefelarsenik<br>$AsS^5$ | Arsenik<br>As | 0,48311 | 0.9 |
| 8) Schwefelarsenik<br>$AsS^5$ | Arseniksäure<br>$AsO^5$ | 0,74006 | 1.4 |
| 9) Arsenik<br>As | Arsenichte Säure<br>$AsO^3$ | 1,31912 | 2.6 |
| 10) Arsenik<br>As | Arseniksäure<br>$AsO^5$ | 1,53186 | 3.0 |

| | 4. | 5. | 6. | 7. | 8. | 9. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 00 | 5,24000 | 6,55000 | 7,86000 | 9,17000 | 10,48000 | 11,79000 |
| 51 | 5,49668 | 6,87085 | 8,24502 | 9,61919 | 10,99336 | 12,36753 |
| 24 | 3,03232 | 3,79040 | 4,54849 | 5,30657 | 6,06465 | 6,82273 |
| 76 | 0,96768 | 1,20960 | 1,45151 | 1,69343 | 1,93535 | 2,17727 |
| 39 | 2,61119 | 3,26399 | 3,91679 | 4,56959 | 5,22238 | 5,87518 |
| 61 | 1,38881 | 1,73601 | 2,08321 | 2,43041 | 2,77762 | 3,12482 |
| 09 | 2,43612 | 3,04515 | 3,65418 | 4,26321 | 4,87224 | 5,48127 |
| 14 | 3,21352 | 4,01690 | 4,82028 | 5,62366 | 6,42704 | 7,23042 |
| 33 | 1,93244 | 2,41555 | 2,89866 | 3,38177 | 3,86488 | 4,34799 |
| 18 | 2,96024 | 3,70030 | 4,44036 | 5,18042 | 5,92048 | 6,66054 |
| 36 | 5,27648 | 6,59560 | 7,91472 | 9,23384 | 10,55296 | 11,87208 |
| 58 | 6,12744 | 7,65930 | 9,19116 | 10,72302 | 12,25488 | 13,78674 |



4

5

6)

7)

8)

9)

10)

| 4. | 5. | 6. | 7. | 8. | 9. |
|---|---|---|---|---|---|
| 58198 | 4,47747 | 5,37296 | 6,26846 | 7,1635 | 8,05945 |
| 41802 | 0,52253 | 0,62704 | 0,73154 | 0,8305 | 0,94055 |
| 62512 | 3,28140 | 3,93768 | 4,59396 | 5,2504 | 5,90652 |
| 10344 | 3,87930 | 4,65516 | 5,43102 | 6,2068 | 6,98274 |
| 94532 | 3,68165 | 4,41798 | 5,15431 | 5,8964 | 6,62697 |
| 63752 | 3,29690 | 3,95628 | 4,61566 | 5,2794 | 5,93442 |
| 73188 | 0,91485 | 1,09782 | 1,28079 | 1,4636 | 1,64673 |
| 4256 | 2,92280 | 3,51384 | 4,09948 | 4,6852 | 5,27076 |
| 4 | 3,44230 | 4,13076 | 4,81922 | 5,507 | 6,19614 |
| [illegible] | 1,55770 | 1,86924 | 2,18078 | 2,492 | 2,80386 |

| Gefunden. | Gesucht. | 1. | 2. |
|---|---|---|---|

## IV. Baryum. Ba.

| Gefunden. | Gesucht. | 1. | 2. |
|---|---|---|---|
| 1) Baryterde $BaO$ | Baryum $Ba$ | 0,89549 | 1,7 |
| 2) Baryterde $BaO$ | Sauerstoff $O$ | 0,10451 | 0,2 |
| 3) Schwefels. Baryterde $BaO + SO^3$ | Baryterde $BaO$ | 0,65628 | 1,31 |
| 4) Kohlens. Baryterde $BaO + CO^2$ | Baryterde $BaO$ | 0,77586 | 1,55 |
| 5) Chlorbaryum $BaCl^2$ | Baryterde $BaO$ | 0,73633 | 1,47 |
| 6) Chlorbaryum $BaCl^2$ | Baryum $Ba$ | 0,65938 | 1.31 |
| 7) Kieselfluorbaryum $F^3 Ba^3 + F^6 Si^2$ | Baryterde $3 BaO$ | 0,18297 | 0.36 |
| 8) Salpeters. Baryterde $Ba + NO^5$ | Baryterde $BaO$ | 0,58564 | 1.17 |

## V. Beryllium. Be.

| Gefunden. | Gesucht. | 1. | 2. |
|---|---|---|---|
| 1) Beryllerde $BeO^3$ | Beryllium $Be$ | 0,68846 | 1.37 |
| 2) Beryllerde $BeO^3$ | Sauerstoff $O^3$ | 0,31154 | 0,62 |

| | 4. | 5. | 6. | 7. | 8. | 9. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 48 | 3,58198 | 4,47747 | 5,37296 | 6,26846 | 7,1635 | 8,05945 |
| 52 | 0,41802 | 0,52253 | 0,62704 | 0,73154 | 0,8305 | 0,94055 |
| 34 | 2,62512 | 3,28140 | 3,93768 | 4,59396 | 5,2504 | 5,90652 |
| 58 | 3,10344 | 3,87930 | 4,65516 | 5,43102 | 6,2048 | 6,98274 |
| 99 | 2,94532 | 3,68165 | 4,41798 | 5,15431 | 5,8964 | 6,62697 |
| 14 | 2,63752 | 3,29690 | 3,95628 | 4,61566 | 5,2744 | 5,93442 |
| 91 | 0,73188 | 0,91485 | 1,09782 | 1,28079 | 1,4636 | 1,64673 |
| 92 | 2,34256 | 2,92280 | 3,51384 | 4,09948 | 4,6852 | 5,27076 |
| 38 | 2,75384 | 3,44230 | 4,13076 | 4,81922 | 5,5073 | 6,19614 |
| 62 | 1,24616 | 1,55770 | 1,86924 | 2,18078 | 2,492 | 2,80386 |

| Gefunden. | G |
|---|---|
| VI. Bei. Pb. | |
| 1) Bleioxy | Blei |
| $PbO$ | Pb |
| 2) Bleioxy | Sauer |
| $PbO$ | O |
| 3) Rothes leisuperoxyd | Blei |
| $PbO^3$ | Pb |
| 4) Rothes leisuperoxyd | Sauer |
| $PbO^3$ | $O^3$ |
| 5) Braunesleisuperoxyd | Blei |
| $PbO^2$ | Pb |
| 6) Braunesleisuperoxyd | Sauer |
| $PbO^2$ | $O^2$ |
| 7) Chlorbi | Blei |
| $PbCl$ | Pb |
| 8) Chlorbi | Bleiox |
| $PbCl$ | Pb |
| 9) Schwels. Bleioxyd | Blei |
| $PbO{\cdot}SO^3$ | Pb |
| 10) Schwels. Bleioxyd | Bleiox |
| $PbO{\cdot}SO^3$ | Pb |
| 11) Schwelblei | Blei |
| $PbS$ | Pb |
| 12) Schwelblei | Bleiox |
| $PbS$ | Pb |

769

| 4. | 5. | 6. | 7. | 8. | 9. |
|---|---|---|---|---|---|
| | | | | | |
| 1316 | 4,64145 | 5,56974 | 6,49803 | 7,42632 | 8,35461 |
| 8684 | 0,35855 | 0,43026 | 0,50197 | 0,57368 | 0,64539 |
| 8463 | 4,48079 | 5,37695 | 6,27311 | 7,16926 | 8,06542 |
| 1537 | 0,51921 | 0,62305 | 0,72689 | 0,83074 | 0,93458 |
| 6470 | 4,33088 | 5,19706 | 6,06323 | 6,92941 | 7,79558 |
| 3530 | 0,66912 | 0,80294 | 0,93677 | 1,07059 | 1,20442 |
| 8076 | 3,72595 | 4,47114 | 5,21633 | 5,96152 | 6,70671 |
| 1100 | 4,01375 | 4,81650 | 5,61925 | 6,42200 | 7,22475 |
| 3148 | 3,41435 | 4,09722 | 4,78009 | 5,46296 | 6,14583 |
| 4252 | 3,67815 | 4,41378 | 5,14941 | 5,88504 | 6,62067 |
| 16200 | 4,32750 | 5,19300 | 6,05850 | 6,92400 | 7,78950 |
| 72944 | 4,66180 | 5,59416 | 6,52652 | 7,45888 | 8,39124 |

| Gefunden. | Gesucht. | 1. | |
|---|---|---|---|

## VII. Bor. B.

| Gefunden. | Gesucht. | 1. | |
|---|---|---|---|
| 1) Borsäure $B+3O$ | Bor $B$ | 0,31190 | 0,[illegible] |
| 2) Borsäure $B+3O$ | Sauerstoff $O^3$ | 0,68810 | 1,[illegible] |

## VIII. Brom. Br.

| Gefunden. | Gesucht. | 1. | |
|---|---|---|---|
| 1) Bromsäure $BrO^5$ | Brom $Br$ | 0,66177 | 1,[illegible] |
| 2) Bromsäure $BrO^5$ | Sauerstoff $O^5$ | 0,33823 | 0,6[illegible] |
| 3) Sauerstoff $O$ | Brom $Br$ | 9,78300 | 19,[illegible] |
| 4) Bromsilber $AgBr$ | Brom $Br$ | 0,41989 | 0,8[illegible] |
| 5) Bromsilber $AgBr$ | Bromwasserstoff $HBr$ | 0,42524 | 0,8[illegible] |
| 6) Bromwasserstoff $HBr$ | Brom $Br$ | 0,98740 | 1,9[illegible] |
| 7) Brom $Br$ | Sauerstoff $O$ | 0,10222 | 0,2[illegible] |

## IX. Cadmium. Cd.

| Gefunden. | Gesucht. | 1. | |
|---|---|---|---|
| 1) Cadmiumoxyd $CdO$ | Cadmium $Cd$ | 0,87449 | 1,7[illegible] |

| 4. | 5. | 6. | 7. | 8. | 9. |
|---|---|---|---|---|---|
| 4760 | 1,55950 | 1,87140 | 2,18330 | 2,49520 | 2,80710 |
| 5240 | 3,44050 | 4,12860 | 4,81670 | 5,50480 | 6,19290 |
| | | | | | |
| 4710 | 3,30887 | 3,97064 | 4,63242 | 5,29419 | 5,95597 |
| 5290 | 1,69113 | 2,02936 | 2,36758 | 2,70581 | 3,04403 |
| 3200 | 48,91500 | 58,69800 | 68,48100 | 78,26400 | 88,04700 |
| 7956 | 2,09945 | 2,51934 | 2,93923 | 3,35912 | 3,77901 |
| 0096 | 2,12620 | 2,55144 | 2,97668 | 3,40192 | 3,82716 |
| 4960 | 4,93700 | 5,92440 | 6,91180 | 7,89920 | 8,88660 |
| 0888 | 0,51110 | 0,61332 | 0,71554 | 0,81776 | 0,91998 |
| | | | | | |
| 9797 | 4,37246 | 5,24696 | 6,12145 | 6,99594 | 7,87044 |

| Gefunden. | Gesucht. | 1. | |
|---|---|---|---|

## IX. Cadmium. Cd.

| Gefunden. | Gesucht. | 1. | |
|---|---|---|---|
| 2) Cadmiumoxyd $CdO$ | Sauerstoff $O$ | 0,12551 | 0 |
| 3) Schwefelcadmium $CdS$ | Cadmiumoxyd $CdO$ | 0,88734 | 1 |

## X. Calcium. Ca.

| Gefunden. | Gesucht. | 1. | |
|---|---|---|---|
| 1) Kalkerde $CaO$ | Calcium $Ca$ | 0,71911 | 1 |
| 2) Kalkerde $CaO$ | Sauerstoff $O$ | 0,28089 | 0 |
| 3) Schwefels. Kalkerde $CaO+SO^3$ | Kalkerde $CaO$ | 0,41532 | 0 |
| 4) Kohlens. Kalkerde $CaO+CO^2$ | Kalkerde $CaO$ | 0,56292 | 1 |

## XI. Cerium. Ce.

| Gefunden. | Gesucht. | 1. | |
|---|---|---|---|
| 1) Ceroxydul $CeO$ | Cerium $Ce$ | 0,85179 | 1 |
| 2) Ceroxydul $CeO$ | Sauerstoff $O$ | 0,14821 | 0 |
| 3) Ceroxyd $\bar{C}eO^3$ | Cerium $\bar{C}e$ | 0,79302 | 1, |
| 4) Ceroxyd $\bar{C}eO^3$ | Sauerstoff $O^3$ | 0,20698 | 0, |

| | 4. | 5. | 6. | 7. | 8. | 9. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 52 | 0,50203 | 0,62754 | 0,75304 | 0,87855 | 1,00406 | 1,12956 |
| 02 | 3,54936 | 4,43670 | 5,32404 | 6,21138 | 7,09872 | 7,98606 |

| | 4. | 5. | 6. | 7. | 8. | 9. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 35 | 2,87646 | 3,59558 | 4,31470 | 5,03381 | 5,75293 | 6,47204 |
| 65 | 1,12354 | 1,40442 | 1,68530 | 1,96619 | 2,24707 | 2,52796 |
| 96 | 1,66128 | 2,07660 | 2,49192 | 2,90724 | 3,32256 | 3,73788 |
| 76 | 2,25168 | 2,81460 | 3,37752 | 3,94044 | 4,50336 | 5,06628 |

| | 4. | 5. | 6. | 7. | 8. | 9. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 37 | 3,40716 | 4,25895 | 5,11074 | 5,96253 | 6,81432 | 7,66611 |
| 63 | 0,59284 | 0,74105 | 0,88926 | 1,03747 | 1,18568 | 1,33389 |
| 07 | 3,17209 | 3,96511 | 4,75814 | 5,55116 | 6,34418 | 7,13721 |
| 93 | 0,82791 | 1,03489 | 1,24186 | 1,44884 | 1,65582 | 1,86279 |

| Gefunden. | Gesucht. | 1. | |
|---|---|---|---|
| **XII. Chlor. Cl.** | | | |
| 27) Eisenchlorid $FeCl^3$ | Chlor $Cl^3$ | 0,66187 | 1, |
| 28) Chlorzink $ZnCl^2$ | Chlor $Cl^2$ | 0,52330 | 1,( |
| 29) Chlorkobalt $CoCl^2$ | Chlor $Cl^2$ | 0,54538 | 1,( |
| 30) Chlornickel $NiCl^2$ | Chlor $Cl^2$ | 0,54492 | 1,0 |
| 31) Chlorcadmium $CdCl^2$ | Chlor $Cl^2$ | 0,38849 | 0,7 |
| 32) Chlorblei $PbCl^2$ | Chlor $Cl^2$ | 0,25481 | 0,5( |
| 33) Chlorwismuth $BiCl$ | Chlor $Cl$ | 0,33293 | 0,66 |
| 34) Uranchlorür $UCl^2$ | Chlor $Cl^2$ | 0,14035 | 0,28 |
| 35) Uranchlorid $UCl^3$ | Chlor $Cl^3$ | 0,19671 | 0,39 |
| 36) Kupferchlorür $CuCl$ | Chlor $Cl$ | 0,35870 | 0,71 |
| 37) Kupferchlorid $CuCl^2$ | Chlor $Cl^2$ | 0,52801 | 1,05 |
| 38) Chlorsilber $AgCl^2$ | Chlor $Cl^2$ | 0,24670 | 0,49 |
| 39) Chlorsilber $AgCl^2$ | Chlorwasserstoffsäure $ClH$ | 0,25366 | 0,50 |

| | 4. | 5. | 6. | 7. | 8. | 9. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 716 | 3,26288 | 4,07859 | 4,89431 | 5,71003 | 6,52575 | 7,34147 |
| 284 | 0,73712 | 0,92141 | 1,10569 | 1,28997 | 1,47425 | 1,65853 |
| 374 | 1,87832 | 2,34790 | 2,81749 | 3,28707 | 3,75665 | 4,22623 |
| .26 | 2,12168 | 2,65210 | 3,18251 | 3,71293 | 4,24335 | 4,77377 |
| 217 | 1,54956 | 1,93694 | 2,32433 | 2,71172 | 3,09911 | 3,48650 |
| 83 | 2,45044 | 3,06306 | 3,67567 | 4,28828 | 4,90089 | 5,51350 |
| 050 | 17,70600 | 22,13250 | 26,55900 | 30,98550 | 35,41200 | 39,83850 |
| 73 | 0,90364 | 1,12955 | 1,35546 | 1,58137 | 1,80728 | 2,03319 |
| 98 | 1,89861 | 2,37330 | 2,84796 | 3,32262 | 3,79728 | 4,27194 |
| 32 | 2,41376 | 3,01720 | 3,62064 | 4,22408 | 4,82752 | 5,43096 |
| 40 | 3,37920 | 4,22400 | 5,06880 | 5,91360 | 6,75840 | 7,60320 |
| 86 | 1,36248 | 1,70310 | 2,04372 | 2,38434 | 2,72496 | 3,06558 |
| 45 | 1,78860 | 2,23575 | 2,68290 | 3,13005 | 3,57720 | 4,02435 |

| Gefunden. | Gesucht. | I. | |
|---|---|---|---|
| **XII. Chlor. Cl.** | | | |
| 40) Quecksilberchlorür $HgCl$ | Chlor $Cl$ | 0,14883 | 0, |
| 41) Quecksilberchlorid $HgCl^2$ | Chlor $Cl^2$ | 0,25909 | 0, |
| 42) Rhodiumchlorür $RCl^2$ | Chlor $Cl^2$ | 0,40460 | 0, |
| 43) Rhodiumchlorid $RCl^3$ | Chlor $Cl^3$ | 0,50478 | 1, |
| 44) Palladiumchlorür $PdCl$ | Chlor $Cl^2$ | 0,39933 | 0, |
| 45) Palladiumchlorid $PdCl^2$ | Chlor $Cl^2$ | 0,57074 | 1, |
| 46) Iridiumchlorür $JrCl^2$ | Chlor $Cl^2$ | 0,26413 | 0, |
| 47) Iridiumsesquichlorür $JrCl^3$ | Chlor $Cl^3$ | 0,34997 | 0, |
| 48) Iridiumchlorid $JrCl^4$ | Chlor $Cl^4$ | 0,41788 | 0, |
| 49) Iridiumsesquichlorid $JrCl^6$ | Chlor $Cl^6$ | 0,51849 | 1, |
| 50) Osmiumchlorür $OsCl^2$ | Chlor $Cl^2$ | 0,26241 | 0, |
| 51) Osmiumsesquichlorür $OsCl^3$ | Chlor $Cl^3$ | 0,34796 | 0, |
| 52) Osmiumchlorid $OsCl^4$ | Chlor $Cl^4$ | 0,41573 | 0, |

| | 4. | 5. | 6. | 7. | 8. | 9. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 68 | 2,53424 | 3,16780 | 3,80136 | 4,43492 | 5,06848 | 5,70204 |
| 56 | 2,94608 | 3,68260 | 4,41912 | 5,15564 | 5,89216 | 6,62868 |
| 12 | 3,18016 | 3,97520 | 4,77024 | 5,56528 | 6,36032 | 7,15536 |
| 103 | 2,66804 | 3,33505 | 4,00206 | 4,66907 | 5,33608 | 6,00309 |
| 22 | 1,49096 | 1,86370 | 2,23644 | 2,60918 | 2,98192 | 3,35466 |
| 48 | 2,09664 | 2,62080 | 3,14496 | 3,66912 | 4,19328 | 4,71744 |
| 27 | 1,74036 | 2,17545 | 2,61054 | 3,04563 | 3,48072 | 3,91581 |
| 09 | 2,14412 | 2,68015 | 3,21618 | 3,75221 | 4,28824 | 4,82427 |
| 20 | 2,44960 | 3,06200 | 3,67440 | 4,28680 | 4,89920 | 5,51160 |
| 105 | 2,24540 | 2,80675 | 3,36810 | 3,92945 | 4,49080 | 5,05215 |
| 44 | 2,62992 | 3,28740 | 3,94488 | 4,60236 | 5,25984 | 5,91732 |
| 05 | 3,17340 | 3,96675 | 4,76010 | 5,55345 | 6,34680 | 7,14015 |
| 45 | 2,26460 | 2,83075 | 3,39690 | 3,96305 | 4,52920 | 5,09535 |

| Gefunden. | Gesucht. | 1. | 2 |
|---|---|---|---|
| **XII. Chlor. Cl.** | | | |
| 27) Eisenchlorid $FeCl^3$ | Chlor $Cl^3$ | 0,66187 | 1,3 |
| 28) Chlorzink $ZnCl^2$ | Chlor $Cl^2$ | 0,52330 | 1,0 |
| 29) Chlorkobalt $CoCl^2$ | Chlor $Cl^2$ | 0,54538 | 1,0 |
| 30) Chlornickel $NiCl^2$ | Chlor $Cl^2$ | 0,54492 | 1,0 |
| 31) Chlorcadmium $CdCl^2$ | Chlor $Cl^2$ | 0,38849 | 0,7 |
| 32) Chlorblei $PbCl^2$ | Chlor $Cl^2$ | 0,25481 | 0,5 |
| 33) Chlorwismuth BiCl | Chlor Cl | 0,33293 | 0,6 |

| 4. | 5. | 6. | 7. | 8. | 9. |
|---|---|---|---|---|---|
| 64748 | 3,30935 | 3,97122 | 4,63309 | 5,29496 | 5,95683 |
| 09320 | 2,61650 | 3,13980 | 3,66310 | 4,18640 | 4,70970 |
| 18152 | 2,72690 | 3,27228 | 3,81766 | 4,36304 | 4,90842 |
| ,17968 | 2,72460 | 3,26952 | 3,81444 | 4,35936 | 4,90428 |
| ,55396 | 1,94245 | 2,33094 | 2,71943 | 3,10792 | 3,49641 |
| ,01924 | 1,27405 | 1,52886 | 1,78367 | 2,03848 | 2,29329 |
| ,33172 | 1,66465 | 1,99758 | 2,33051 | 2,66344 | 2,99637 |
| ,56140 | 0,70175 | 0,84210 | 0,98245 | 1,12280 | 1,26315 |
| ,78684 | 0,98355 | 1,18026 | 1,37697 | 1,57368 | 1,77039 |
| ,43480 | 1,79350 | 2,15220 | 2,51090 | 2,86960 | 3,22830 |
| ,11204 | 2,64005 | 3,16806 | 3,69607 | 4,22408 | 4,75209 |
| ,98680 | 1,23350 | 1,48020 | 1,72690 | 1,97360 | 2,22030 |
| ,01464 | 1,26830 | 1,52196 | 1,77562 | 2,02928 | 2,28294 |

| Gefunden. | Ge |
|---|---|
| **XII. Chlor. Cl.** | |
| 66) Molybdänchlorid | Chlor |
| $Mo\,Cl^2$ | $Cl^2$ |
| 67) Molybdänsuperchlorid $Mo\,Cl^3$ | Chlor |
| | $Cl^3$ |
| 68) Vanadinchlorür | Chlor |
| $V\,Cl^2$ | $Cl^2$ |
| 69) Vanadinchlorid | Chlor |
| $V\,Cl^3$ | $Cl^3$ |
| 70) Chromchlorür | Chlor |
| $Cr\,Cl^3$ | $Cl^3$ |
| 71) Chromchlorid | Chlor |
| $Cr\,Cl^3$ | $Cl^3$ |
| 72) Arsenikchlorür | Chlor |
| $As\,Cl^3$ | $Cl^3$ |
| 73) Arsenikchlorid | Chlor |
| $As\,Cl^5$ | $Cl^5$ |
| 74) Tellurchlorür | Chlor |
| $Te\,Cl^2$ | $Cl^2$ |
| 75) Tellurchlorid | Chlor |
| $Te\,Cl^4$ | $Cl^4$ |
| 76) Selenchlorür | Chlor |
| $Se\,Cl$ | $Cl$ |
| 77) Selenchlorid | Chlor |
| $Se\,Cl^4$ | $Cl^4$ |
| 78) Chlorschwefel | Chlor |
| $S\,Cl$ | $Cl$ |

| | 4. | 5. | 6. | 7. | 8. | 9. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 49 | 0,59532 | 0,74415 | 0,89298 | 1,04181 | 1,19064 | 1,33947 |
| 27 | 1,03636 | 1,29545 | 1,55454 | 1,81363 | 2,07272 | 2,33181 |
| 80 | 1,61840 | 2,02300 | 2,42760 | 2,83220 | 3,23680 | 3,64140 |
| 34 | 2,01912 | 2,52390 | 3,02868 | 3,53346 | 4,03824 | 4,54302 |
| 99 | 1,59732 | 1,99665 | 2,39598 | 2,79531 | 3,19464 | 3,59397 |
| 222 | 2,28296 | 2,85370 | 3,42444 | 3,99518 | 4,56592 | 5,13666 |
| 239 | 1,05652 | 1,32065 | 1,58478 | 1,84891 | 2,11304 | 2,37717 |
| 991 | 1,39988 | 1,74985 | 2,09982 | 2,44979 | 2,79976 | 3,14973 |
| 364 | 1,67152 | 2,08940 | 2,50728 | 2,92516 | 3,34304 | 3,76092 |
| 547 | 2,07396 | 2,59245 | 3,11094 | 3,62943 | 4,14792 | 4,66641 |
| 723 | 1,04964 | 1,31205 | 1,57446 | 1,83687 | 2,09928 | 2,36169 |
| 388 | 1,39184 | 1,73980 | 2,08776 | 2,43572 | 2,78368 | 3,13164 |
| 719 | 1,66292 | 2,07865 | 2,49438 | 2,91011 | 3,32584 | 3,74157 |

| Gefunden. | Gesucht. | 1. | 2. |
|---|---|---|---|
| **XII. Chlor. Cl.** | | | |
| 79) Schwefelchlorid $SCl^4$ | Chlor $Cl^4$ | 0,81484 | 1,6… |
| 80) Schwefelsuperchlorid $SCl^6$ | Chlor $Cl^6$ | 0,86844 | 1,7… |
| 81) Phosphorchlorür $PCl^3$ | Chlor $Cl^3$ | 0,77195 | 1,5… |
| 82) Phosphorchlorid $PCl^5$ | Chlor $Cl^5$ | 0,84943 | 1,6… |
| 83) Chlorkiesel $SiCl^3$ | Chlor $Cl^3$ | 0,82716 | 1,6… |
| 84) Chlortantal $TaCl^3$ | Chlor $Cl^3$ | 0,36529 | 0,7… |
| 85) Erste Chlorkohle $CCl$ | Chlor $Cl$ | 0,74330 | 1,4… |
| 86) Zweite Chlorkohle $CCl^2$ | Chlor $Cl^2$ | 0,85275 | 1,7… |
| 87) Dritte Chlorkohle $CCl^3$ | Chlor $Cl^3$ | 0,89676 | 1,7… |
| 88) Chlorbor $BCl^3$ | Chlor $Cl^3$ | 0,90711 | 1,8… |
| 89) Chlorbrom $BrCl^5$ | Chlor $Cl^5$ | 0,69188 | 1,3… |
| 90) Chlorjod $JCl^5$ | Chlor $Cl^5$ | 0,58373 | 1,16… |
| 91) Chlorstickstoff $NCl^3$ | Chlor $Cl^3$ | 0,88237 | 1,76… |

| | 4. | 5. | 6. | 7. | 8. | 9. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 92 | 2,38656 | 2,98320 | 3,57984 | 4,17648 | 4,77312 | 5,36976 |
| 96 | 2,75728 | 3,44660 | 4,13592 | 4,82524 | 5,51456 | 6,20388 |
| 38 | 2,03384 | 2,54230 | 3,05076 | 3,55922 | 4,06768 | 4,57614 |
| 27 | 2,43236 | 3,04045 | 3,64854 | 4,25663 | 4,86472 | 5,47281 |
| 95 | 2,61460 | 3,26825 | 3,92190 | 4,57555 | 5,22920 | 5,88285 |
| 68 | 3,16224 | 3,95280 | 4,74336 | 5,53392 | 6,32448 | 7,11504 |
| 53 | 2,34204 | 2,92755 | 3,51306 | 4,09857 | 4,68408 | 5,26959 |
| 64 | 2,80752 | 3,50940 | 4,21128 | 4,91316 | 5,61504 | 6,31692 |
| 83 | 1,42244 | 1,77805 | 2,13366 | 2,48927 | 2,84488 | 3,20049 |
| 95 | 2,09860 | 2,62325 | 3,14790 | 3,67255 | 4,19720 | 4,72185 |
| 45 | 1,23660 | 1,54575 | 1,85490 | 2,16405 | 2,47320 | 2,78235 |
| 74 | 2,56632 | 3,20790 | 3,84948 | 4,49106 | 5,13264 | 5,77422 |
| 58 | 2,09544 | 2,61930 | 3,14316 | 3,66702 | 4,19088 | 4,71474 |

| Gefunden. | Gesucht. | 1. | 2 |
|---|---|---|---|
| **XII. Chlor. Cl.** | | | |
| 92) Chlorwasserstoff ꞪꞒl | Chlor Ꞓl | 0,97258 | 1,94… |

| Gefunden. | Gesucht. | 1. | 2 |
|---|---|---|---|
| **XIII. Chrom. Cr.** | | | |
| 1) Chromoxyd $ꞒrO^3$ | Chrom Ꞓr | 0,70109 | 1,40… |
| 2) Chromoxyd $ꞒrO^3$ | Sauerstoff $O^3$ | 0,29891 | 0,59… |
| 3) Chromsäure $CrO^3$ | Chrom Cr | 0,53975 | 1,07… |
| 4) Chromsäure $CrO^3$ | Sauerstoff $O^3$ | 0,46025 | 0,92… |
| 5) Chromoxyd $ꞒrO^3$ | Chromsäure $2CrO^3$ | 1,29891 | 2,59… |
| 6) Chromsaure Baryterde $BaO+CrO^3$ | Chromsäure $CrO^3$ | 0,40518 | 0,81… |
| 7) Chromsaures Bleioxyd $PbO+CrO^3$ | Chromsäure $CrO^3$ | 0,31853 | 0,63… |

| Gefunden. | Gesucht. | 1. | 2 |
|---|---|---|---|
| **XIV. Eisen. Fe.** | | | |
| 1) Eisenoxydul FeO | Eisen Fe | 0,77232 | 1,54… |

| | 4. | 5. | 6. | 7. | 8. | 9. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 52 | 3,25936 | 4,07420 | 4,88904 | 5,70388 | 6,51872 | 7,33356 |
| 32 | 3,47376 | 4,34220 | 5,21064 | 6,07908 | 6,94752 | 7,81596 |
| 85 | 3,08780 | 3,85975 | 4,63170 | 5,40365 | 6,17560 | 6,94755 |
| 29 | 3,39772 | 4,24715 | 5,09658 | 5,94601 | 6,79544 | 7,64487 |
| 48 | 3,30864 | 4,13580 | 4,96296 | 5,79012 | 6,61728 | 7,44444 |
| 87 | 1,46116 | 1,82645 | 2,19174 | 2,55703 | 2,92232 | 3,28761 |
| 90 | 2,97320 | 3,71650 | 4,45980 | 5,20310 | 5,94640 | 6,68970 |
| 25 | 3,41100 | 4,26375 | 5,11650 | 5,96925 | 6,82200 | 7,67475 |
| 28 | 3,58704 | 4,48380 | 5,38056 | 6,27732 | 7,17408 | 8,07084 |
| 33 | 3,62844 | 4,53555 | 5,44266 | 6,34977 | 7,25688 | 8,16399 |
| 64 | 2,76752 | 3,45940 | 4,15128 | 4,84316 | 5,53504 | 6,22692 |
| 19 | 2,33492 | 2,91865 | 3,50238 | 4,08611 | 4,66984 | 5,25357 |
| 11 | 3,52948 | 4,41185 | 5,29422 | 6,17659 | 7,05896 | 7,94133 |

| Gefunden. | |
|---|---|
| **XIV. Eisen. Fe.** | |
| 2) Eisenoxydul $FeO$ | Sa |
| 3) Eisenoxyd $FeO^3$ | Ei |
| 4) Eisenoxyd $FeO^3$ | Sa |
| 5) Eisenoxyd $FeO^3$ | Ei |
| 6) Eisen $Fe$ | Ei |
| 7) Eisen $Fe$ | Ei |
| 8) Eisen $Fe$ | Sa |
| 9) Eisen $Fe$ | Sa |
| 10) Sauerstoff $O$ | Ei |
| 11) Sauerstoff $O$ | Ei |
| 12) Sauerstoff $O^3$ | Ei |
| 13) Schwefel $S$ | Ei |
| 14) Chlor $Cl$ | Ei |

| 4. | 5. | 6. | 7. | 8. | 9. |
|---|---|---|---|---|---|
| 9032 | 4,86290 | 5,83548 | 6,80806 | 7,78064 | 8,75322 |
| 0435 | 3,50543 | 4,20652 | 4,90761 | 5,60870 | 6,30978 |
| 9565 | 1,49457 | 1,79348 | 2,09239 | 2,39130 | 2,69022 |
| 5900 | 2,69874 | 3,23849 | 3,77824 | 4,31799 | 4,85774 |
| 4100 | 2,30126 | 2,76151 | 3,22176 | 3,68201 | 4,14226 |
| 9564 | 6,49455 | 7,79346 | 9,09237 | 10,39128 | 11,69019 |
| 2072 | 2,02590 | 2,43108 | 2,83626 | 3,24144 | 3,64662 |
| 7412 | 1,59265 | 1,91118 | 2,22971 | 2,54824 | 2,86677 |
| 8928 | 3,86160 | 4,63392 | 5,40624 | 6,17856 | 6,95088 |

| Gefunden. | |
|---|---|
| XIV. Eisen Fe. | |
| 15) Gold<br>Au | Eis<br>6 |

Die 6te und 7te Reihe d
Eisenoxyd und wie viel Eisen
von metallischem Eisen entspr
men vor, wenn man in einer
Eisenoxydul die Mengen beide
dafs man die Verbindung ver
und die Mengen des erzeugte
Eisens wägt (S. 93.). Es ka
schehen.

Man hätte z. B. bei ein
dung von Eisenoxyd mit Eisen
wiegt, 2,506 Grm. reducirten
erhalten. Aus der XLVII. Taf
dafs in letzterem 0,943 Grm. S
Menge in beiden Oxyden des
halten war. Aus der 9ten R
ersieht man, dafs 2,506 Grm.
Sauerstoff bedürfen, um sich
Zieht man von dieser Menge
findliche Menge Sauerstoff (0
0,165 Grm. Diese Menge Sau
bindung enthaltene Eisenoxydu
in Eisenoxyd verwandelt word
aus der 10ten Reihe in dieser
von 0,165 Grm. Sauerstoff ein
senoxydul entspricht, wenn di

| | 4. | 5. | 6. | 7. | 8. | 9. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| )12 | 4,24016 | 5,30020 | 6,36024 | 7,42028 | 8,48032 | 9,54036 |

gen.

jener Menge Sauerstoff in Eisenoxyd verwandelt worden ährend die 11te Reihe den Sauerstoff anzeigt, der im Ei-ydul enthalten ist. Zieht man jene Menge von 1,450 Grm. oxydul von 3,449 Grm. ab, so erhält man 1,999 Grm. Ei-yd.

Man kann auch dasselbe Resultat erhalten, wenn man die ge der Verbindung von Eisenoxyd und von Eisenoxydul gewogen hat, sondern nur weifs, dafs dieselbe durch die ction vermittelst Wasserstoffgas 2,506 Grm. reducirtes Ei-und 1,061 Grm. Wasser gegeben haben. Die Menge des oxyduls berechnet man dann wie vorher zu 1,450 Grm.; Ienge des Eisenoxyds hingegen findet man auf die Weise, man zuerst den Sauerstoff, welchen das Oxydul enthält, eder aus der 2ten Reihe dieser XIV. Tafel zu 0,330 Grm. chnet, oder jene 0,165 Grm. Sauerstoff, von welchen man dem vorhergehenden Beispiele weifs, dafs sie 1,450 Grm. oxydul in Oxyd verwandeln würden, verdoppelt. Diese rstoffmenge zieht man von 0,943 Grm. ab, d. h. von der rstoffmenge, welche das gebildete Wasser enthält. Die tenen 0,613 Grm. Sauerstoff, welche das Eisenoxyd ent-entsprechen nach der 12ten Reihe der XIV. Tafel 1,999 . Eisenoxyd.

Hat man eine gewogene Menge einer Verbindung von oxydul und von Eisenoxyd durch Salpetersäure oxydirt, das Eisenoxyd durch Ammoniak gefällt (S. 92.), so kann aus der Gewichtszunahme, welche in Sauerstoff besteht,

## XV. Fluor. F.

| Gefunden. | Gesucht. | 1. | 2 |
|---|---|---|---|
| 7) Fluorcalcium<br>CaF | Fluorwasserstoff<br>HF | 0,50280 | 1,00 |
| 8) Kieselfluornatrium<br>$Na^3F^3 + Si^2F^6$ | Natrium<br>3 Na | 0,24709 | 0,49 |
| 9) Fluornatrium<br>NaF | Fluor<br>F | 0,44559 | 0,89 |

## XVI. Gold. Au.

| Gefunden. | Gesucht. | 1. | 2 |
|---|---|---|---|
| 1) Goldoxydul<br>AuO | Gold<br>Au | 0,96133 | 1,92 |
| 2) Goldoxydul<br>AuO | Sauerstoff<br>O | 0,03867 | 0,07 |
| 3) Goldoxyd<br>$AuO^3$ | Gold<br>Au | 0,89232 | 1,78 |
| 4) Goldoxyd<br>$AuO^3$ | Sauerstoff<br>$O^3$ | 0,10768 | 0,21 |
| 5) Gold<br>Au | Goldoxyd<br>$AuO^3$ | 1,12067 | 2,24 |
| 6) Gold<br>Au | Goldchlorid<br>$AuCl^3$ | 1,53417 | 3,06 |

## XVII. Jod. J.

| Gefunden. | Gesucht. | 1. | 2 |
|---|---|---|---|
| 1) Jodichte Säure<br>$JO^2$ | Jod<br>J | 0,88753 | 1,77 |

Durch die 15te Reihe der Tafel ersieht man die Menge Eisenoxyduls aus einer gefundenen Menge von Gold, wenn ersteres in einer Verbindung von Eisenoxyd und Eisen-ul durch eine Auflösung von Natriumgoldchlorid bestim-will (S. 102.).

Bei einer Vergleichung der Zahlen der 10ten, 13ten, 14ten 15ten Reihe der XIV. Tafel ergiebt sich, dafs bei der Be-ıung des Eisenoxyds und des Eisenoxyduls, in Verbin-en beider, bei der Methode das Oxydul zu bestimmen, ı man es in Oxyd verwandelt (10te Reihe), ein sehr er Fehler im Versuch einen grofsen Fehler im Resultate ırbringen mufs. Es findet dies in einem geringeren Grade bei der Bestimmung des Eisenoxyds durch Schwefelwas-ıffgas, und in einem noch geringeren bei der Bestimmung lben durch Silberpulver, und bei der Bestimmung des Ei-ıyduls durch Natriumgoldchlorid.

| | 4. | 5. | 6. | 7. | 8. | 9. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 283 | 3,35044 | 4,18805 | 5,02566 | 5,86327 | 6,70088 | 7,53849 |
| ı59 | 2,86612 | 3,58265 | 4,29918 | 5,01571 | 5,73224 | 6,44877 |
| ı00 | 9,35200 | 11,69000 | 14,02800 | 16,36600 | 18,70400 | 21,04200 |
| 799 | 3,79732 | 4,74665 | 5,69598 | 6,64531 | 7,59464 | 8,54397 |
| 362 | 8,75816 | 10,94770 | 13,13724 | 15,32678 | 17,51632 | 19,70586 |
| ı96 | 1,90928 | 2,38660 | 2,86392 | 3,34124 | 3,81856 | 4,29588 |

| Gefunden. | Gesucht. | 1. | 2 |
|---|---|---|---|
| **XV. Fluor. F.** | | | |
| 7) Fluorcalcium $CaF$ | Fluorwasserstoff $HF$ | 0,50280 | 1,00 |
| 8) Kieselfluornatrium $Na^3F^3 + Si^2F^6$ | Natrium $3Na$ | 0,24709 | 0,49 |
| 9) Fluornatrium $NaF$ | Fluor $F$ | 0,44559 | 0,89 |

## XVI. Gold. Au.

| Gefunden. | Gesucht. | 1. | 2 |
|---|---|---|---|
| 1) Goldoxydul $AuO$ | Gold $Au$ | 0,96133 | 1,92 |
| 2) Goldoxydul $AuO$ | Sauerstoff $O$ | 0,03867 | 0,07 |

| 4. | 5. | 6. | 7. | 8. | 9. |
|---|---|---|---|---|---|
| 01120 | 2,51400 | 3,01680 | 3,51960 | 4,02240 | 4,52520 |
| 98836 | 1,23545 | 1,48254 | 1,72963 | 1,97672 | 2,22381 |
| 78236 | 2,22795 | 2,67354 | 3,11913 | 3,56472 | 4,01031 |
| | | | | | |
| 84532 | 4,80665 | 5,76799 | 6,72932 | 7,69065 | 8,65198 |
| 15468 | 0,19335 | 0,23201 | 0,27068 | 0,30935 | 0,34802 |
| 56928 | 4,46160 | 5,35392 | 6,24624 | 7,13856 | 8,03088 |
| 43072 | 0,53840 | 0,64608 | 0,75376 | 0,86144 | 0,96912 |
| 48268 | 5,60335 | 6,72402 | 7,84469 | 8,96536 | 10,08603 |
| 13668 | 7,67085 | 9,20502 | 10,73919 | 12,27336 | 13,80753 |
| | | | | | |
| 55013 | 4,43766 | 5,32519 | 6,21272 | 7,10026 | 7,98779 |

| Gefunden. | Gesucht. | 1. | 2 |
|---|---|---|---|
| **XVIII. Iridium. Jr.** | | | |
| 1) Iridiumoxydul JrO | Iridium Jr | 0,92500 | 1,84 |
| 2) Iridiumoxydul JrO | Sauerstoff O | 0,07500 | 0,15 |
| 3) Iridiumsesquioxydul $JrO^3$ | Iridium Jr | 0,89156 | 1,78 |
| 4) Iridiumsesquioxydul $JrO^3$ | Sauerstoff $O^3$ | 0,10844 | 0,21 |
| 5) Iridiumoxyd $JrO^2$ | Iridium Jr | 0,86046 | 1,72 |
| 6) Iridiumoxyd $JrO^2$ | Sauerstoff $O^2$ | 0,13954 | 0,27 |
| 7) Iridiumsesquioxyd $JrO^3$ | Iridium Jr | 0,80434 | 1,60 |
| 8) Iridiumsesquioxyd $JrO^3$ | Sauerstoff $O^3$ | 0,19566 | 0,39 |
| 9) Kaliumiridiumchlorid $JrCl^4+KCl^2$ | Iridium Jr | 0,40420 | 0,8 |
| 10) Ammoniumiridium-chlorid $JrCl^4+NH^3Cl^2H^2$ | Iridium Jr | 0,44232 | 0,8 |
| 11) Iridium Jr | Iridiumchlorid $JrCl^4$ | 1,71785 | 3,43 |

| 4. | 5. | 6. | 7. | 8. | 9. |
|---|---|---|---|---|---|
| 69998 | 4,62498 | 5,54998 | 6,47497 | 7,39997 | 8,32496 |
| 30002 | 0,37502 | 0,45002 | 0,52503 | 0,60003 | 0,67504 |
| ,56624 | 4,45780 | 5,34936 | 6,24092 | 7,13248 | 8,02404 |
| ,43376 | 0,54220 | 0,65064 | 0,75908 | 0,86752 | 0,97596 |
| ,44183 | 4,30229 | 5,16275 | 6,02321 | 6,88366 | 7,74412 |
| ,55817 | 0,69771 | 0,83725 | 0,97679 | 1,11634 | 1,25588 |
| ,21735 | 4,02169 | 4,82603 | 5,63037 | 6,43470 | 7,23904 |
| ,78265 | 0,97831 | 1,17397 | 1,36963 | 1,56530 | 1,76096 |
| ,61680 | 2,02100 | 2,42520 | 2,82940 | 3,23360 | 3,63780 |
| ,76928 | 2,21160 | 2,65392 | 3,09624 | 3,53856 | 3,98088 |
| ,87220 | 8,58925 | 10,30710 | 12,02495 | 13,74280 | 15,46065 |

| Gefunden. | Gesucht. | 1. | [illegible] |
|---|---|---|---|
| **XIX. Kalium. K.** | | | |
| 1) Kali $KO$ | Kalium $K$ | 0,83048 | 1,6 |
| 2) Kali $KO$ | Sauerstoff $O$ | 0,16952 | 0,3 |
| 3) Schwefelsaures Kali $KO+SO^3$ | Kali $KO$ | 0,54067 | 1,0 |
| 4) Chlorkalium $KCl^2$ | Kali $KO$ | 0,63257 | 1, |
| 5) Chlorkalium $KCl^2$ | Kalium $K$ | 0,52534 | 1, |
| 6) Kohlensaures Kali $KO+CO^2$ | Kali $KO$ | 0,68092 | 1, |
| 7) Salpetersaures Kali $KO+NO^5$ | Kali $KO$ | 0,46562 | 0, |
| 8) Kaliumplatinchlorid $PtCl^4+KCl^2$ | Kali $KO$ | 0,19334 | 0, |
| 9) Kaliumplatinchlorid $PtCl^4+KCl^2$ | Chlorkalium $KCl^2$ | 0,30565 | 0, |
| 10) Platin $Pt$ | Kali $KO$ | 0,47834 | 0, |
| **XX. Kiesel. Si.** | | | |
| 1) Kieselsäure $SiO^3$ | Kiesel $Si$ | 0,48050 | 0, |
| 2) Kieselsäure $SiO^3$ | Sauerstoff $O^3$ | 0,51950 | 1,0 |

| 4. | 5. | 6. | 7. | 8. | 9. |
|---|---|---|---|---|---|
| 3,32194 | 4,15242 | 4,98290 | 5,81339 | 6,64387 | 7,47436 |
| 0,67806 | 0,84758 | 1,01710 | 1,18661 | 1,35613 | 1,52564 |
| 2,16268 | 2,70335 | 3,24402 | 3,78469 | 4,32536 | 4,86603 |
| 2,53028 | 3,16285 | 3,79542 | 4,42799 | 5,06056 | 5,69313 |
| 2,10136 | 2,62670 | 3,15204 | 3,67738 | 4,20272 | 4,72806 |
| 2,72368 | 3,40460 | 4,08552 | 4,76644 | 5,44736 | 6,12828 |
| 1,86248 | 2,32810 | 2,79372 | 3,25934 | 3,72496 | 4,19058 |
| 0,77336 | 0,96670 | 1,16004 | 1,35338 | 1,54672 | 1,74006 |
| 1,22260 | 1,52825 | 1,83390 | 2,13955 | 2,44520 | 2,75085 |
| 1,91336 | 2,39170 | 2,87004 | 3,34838 | 3,82672 | 4,30506 |
| 1,92200 | 2,40250 | 2,88300 | 3,36350 | 3,84400 | 4,32500 |
| 2,07800 | 2,59750 | 3,11700 | 3,63650 | 4,15600 | 4,67500 |

| Gefunden. | Gesucht. | 1. | |
|---|---|---|---|

## XXI. Kobalt. Co.

| Gefunden. | Gesucht. | 1. | |
|---|---|---|---|
| 1) Kobaltoxyd CoO | Kobalt Co | 0,78678 | 1, |
| 2) Kobaltoxyd CoO | Sauerstoff O | 0,21322 | [illegible] |
| 3) Kobaltsuperoxyd €o$O^3$ | Kobalt €o | 0,71098 | 1, |
| 4) Kobaltsuperoxyd €o$O^3$ | Sauerstoff $O^3$ | 0,28902 | 0,5 |
| 5) Kobalt Co | Kobaltoxyd CoO | 1,27101 | 2,5 |

## XXII. Kohle. C.

| Gefunden. | Gesucht. | 1. | |
|---|---|---|---|
| 1) Kohlenoxyd CO | Kohle C | 0,43323 | 0,8 |
| 2) Kohlenoxyd CO | Sauerstoff O | 0,56677 | 1.1 |
| 3) Oxalsäure €$O^3$ | Kohle € | 0,33757 | 0,6 |
| 4) Oxalsäure €$O^3$ | Sauerstoff $O^3$ | 0,66243 | 1, |
| 5) Kohlensäure $CO^2$ | Kohle C | 0,27651 | 0,55 |
| 6) Kohlensäure $CO^2$ | Sauerstoff $O^2$ | 0,72349 | 1,44 |

| | 4. | 5. | 6. | 7. | 8. | 9. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 033 | 3,14710 | 3,93388 | 4,72066 | 5,50743 | 6,29421 | 7,08098 |
| 067 | 0,85290 | 1,06612 | 1,27934 | 1,49257 | 1,70579 | 1,91902 |
| 293 | 2,84391 | 3,55489 | 4,26587 | 4,97685 | 5,68782 | 6,39880 |
| 707 | 1,15609 | 1,44511 | 1,73413 | 2,02315 | 2,31218 | 2,60120 |
| 303 | 5,08404 | 6,35505 | 7,62606 | 8,89707 | 10,16808 | 11,43909 |

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 068 | 1,73290 | 2,16613 | 2,59936 | 3,03258 | 3,46581 | 3,89903 |
| 032 | 2,26710 | 2,83387 | 3,40064 | 3,96742 | 4,53419 | 5,10097 |
| 271 | 1,35028 | 1,68785 | 2,02542 | 2,36299 | 2,70056 | 3,03813 |
| 729 | 2,64972 | 3,31215 | 3,97458 | 4,63701 | 5,29944 | 5,96187 |
| 052 | 1,10603 | 1,38254 | 1,65905 | 1,93556 | 2,21206 | 2,48857 |
| 048 | 2,89397 | 3,61746 | 4,34095 | 5,06444 | 5,78794 | 6,51143 |

| Gefunden. | Gesucht. | 1. | 2 |
|---|---|---|---|
| **XXII. Kohle. C.** | | | |
| 7) Kohlensäure $CO^2$ | Kohlenoxyd $CO$ | 0,63825 | 1,2 |
| 8) Kohlensäure $CO^2$ | Oxalsäure $\frac{1}{2}\text{Ꞓ}O^3$ | 0,81913 | 1,6 |
| 9) Kohlensaure Kalkerde $CaO+CO^2$ | Oxalsäure $\frac{1}{2}\text{Ꞓ}O^3$ | 0,35803 | 0,7 |
| 10) Kohlens. Kalkerde $CaO+CO^2$ | Kohlensäure $CO^2$ | 0,43708 | 0,8 |
| 11) Kohlens. Baryterde $BaO+CO^2$ | Kohlensäure $CO^2$ | 0,22414 | 0,4 |

## XXIII. Kupfer. Cu.

| Gefunden. | Gesucht. | 1. | 2 |
|---|---|---|---|
| 1) Kupferoxydul $\text{Ꞓu}O$ | Kupfer $\text{Ꞓu}$ | 0,88782 | 1,7 |
| 2) Kupferoxydul $\text{Ꞓu}O$ | Sauerstoff $O$ | 0,11218 | 0,2 |
| 3) Kupferoxyd $CuO$ | Kupfer $Cu$ | 0,79826 | 1,5 |
| 4) Kupferoxyd $CuO$ | Sauerstoff $O$ | 0,20174 | 0,4 |
| 5) Kupferoxyd $CuO$ | Kupferoxydul $\frac{1}{2}\text{Ꞓu}O$ | 0,89913 | 1,7 |
| 6) Erstes Schwefelkupfer $\text{Ꞓu}S$ | Kupfer $\text{Ꞓu}$ | 0,79733 | 1,5 |

| 3. | 4. | 5. | 6. | 7. | 8. | 9. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 1475 | 2,55300 | 3,19125 | 3,82950 | 4,46775 | 5,10600 | 5,74425 |
| 5739 | 3,27652 | 4,09565 | 4,91478 | 5,73391 | 6,55304 | 7,37217 |
| 7409 | 1,43212 | 1,79015 | 2,14818 | 2,50621 | 2,86424 | 3,22227 |
| 1124 | 1,74832 | 2,18540 | 2,62248 | 3,05956 | 3,49664 | 3,93372 |
| 7242 | 0,89656 | 1,12070 | 1,34484 | 1,56898 | 1,79312 | 2,01726 |
| 6345 | 3,55126 | 4,43908 | 5,32690 | 6,21471 | 7,10253 | 7,99034 |
| 3655 | 0,44874 | 0,56092 | 0,67310 | 0,78529 | 0,89747 | 1,00966 |
| 9479 | 3,19305 | 3,99131 | 4,78958 | 5,58784 | 6,38610 | 7,18437 |
| 0521 | 0,80695 | 1,00869 | 1,21042 | 1,41216 | 1,61390 | 1,81563 |
| 9739 | 3,59652 | 4,49565 | 5,39478 | 6,29391 | 7,19304 | 8,09217 |
| 9199 | 3,18932 | 3,98665 | 4,78398 | 5,58131 | 6,37864 | 7,17597 |

| Gefunden. | Gesucht. | 1. | 2 |
|---|---|---|---|
| **XXIII. Kupfer. Cu.** | | | |
| 7) Zweit. Schwefelkupfer $CuS$ | Kupfer $Cu$ | 0,66296 | 1,32 |
| **XXIV. Lithium. L.** | | | |
| 1) Lithion $LO$ | Lithium $L$ | 0,44850 | 0,89 |
| 2) Lithion $LO$ | Sauerstoff $O$ | 0,55150 | 1,10 |
| 3) Schwefelsaures Lithion $LO+SO^3$ | Lithion $LO$ | 0,26568 | 0,53[illegible] |
| 4) Kohlensaures Lithion $LO+CO^2$ | Lithion $LO$ | 0,39610 | 0,79[illegible] |
| 5) Chlorlithium $LCl^2$ | Lithion $LO$ | 0,34605 | 0,69[illegible] |
| 6) Chlorlithium $LCl^2$ | Lithium $L$ | 0,15520 | 0,31[illegible] |
| 7) Phosphorsaures Natronlithion $(2LO+PO^5)+(2NaO+PO^5)$ | Lithion $2LO$ | 0,12381 | 0,24[illegible] |
| **XXV. Magnesium. Mg.** | | | |
| 1) Talkerde $MgO$ | Magnesium $Mg$ | 0,61293 | 1,22[illegible] |

| 4. | 5. | 6. | 7. | 8. | 9. |
|---|---|---|---|---|---|
| 5184 | 3,31480 | 3,97776 | 4,64072 | 5,30368 | 5,96664 |
| 79400 | 2,24250 | 2,69100 | 3,13950 | 3,58800 | 4,03650 |
| 20600 | 2,75750 | 3,30900 | 3,86050 | 4,41200 | 4,96350 |
| 06272 | 1,32840 | 1,59408 | 1,85976 | 2,12544 | 2,39112 |
| 58440 | 1,98050 | 2,37660 | 2,77270 | 3,16880 | 3,56490 |
| 38420 | 1,73025 | 2,07630 | 2,42235 | 2,76840 | 3,11445 |
| 52080 | 0,77660 | 0,93120 | 1,08640 | 1,24160 | 1,39680 |
| 49524 | 0,61905 | 0,74286 | 0,86667 | 0,99048 | 1,11429 |
| 45173 | 3,06466 | 3,67760 | 4,29053 | 4,90346 | 5,51640 |

| Gefunden. | ( |
|---|---|
| **XXV. Magnesium.** | |
| 2) Talkerde $MgO$ | Sau C |
| 3) Schwefels. Talkerde $MgO + SO^3$ | Tal M |
| 4) Phosphors. Talkerde $2MgO + PO^5$ | Tal 2 |
| 5) Phosphors. Talkerde $2MgO + PO^5$ | Kol 2M |

| XXVI. Mangan. | Mn |
|---|---|
| 1) Manganoxydul $MnO$ | Ma M |
| 2) Manganoxydul $MnO$ | Sau C |
| 3) Manganoxyd $MnO^3$ | Ma M |
| 4) Manganoxyd $MnO^3$ | Sau C |
| 5) Mangansuperoxyd $MnO^2$ | Ma M |
| 6) Mangansuperoxyd $MnO^2$ | Sau C |
| 7) Mangansäure $MnO^3$ | Ma M |

| | 4. | 5. | 6. | 7. | 8. | 9. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 120 | 1,54827 | 1,93534 | 2,32240 | 2,70947 | 3,09654 | 3,48360 |
| 045 | 1,36060 | 1,70075 | 2,04090 | 2,38105 | 2,72120 | 3,06135 |
| 013 | 1,46684 | 1,83355 | 2,20026 | 2,56697 | 2,93368 | 3,30039 |
| 730 | 3,03640 | 3,79550 | 4,55460 | 5,31370 | 6,07280 | 6,83190 |
| | | | | | | |
| 720 | 3,10294 | 3,87867 | 4,65440 | 5,43014 | 6,20587 | 6,98161 |
| 280 | 0,89706 | 1,12133 | 1,34560 | 1,56986 | 1,79413 | 2,01839 |
| 256 | 2,79008 | 3,48760 | 4,18512 | 4,88264 | 5,58016 | 6,27768 |
| 744 | 1,20992 | 1,51240 | 1,81488 | 2,11736 | 2,41984 | 2,72232 |
| 089 | 2,53452 | 3,16815 | 3,80178 | 4,43541 | 5,06904 | 5,70267 |
| 011 | 1,46548 | 1,83185 | 2,19822 | 2,56459 | 2,93096 | 3,29733 |
| 560 | 2,14213 | 2,67766 | 3,21319 | 3,74872 | 4,28426 | 4,81979 |

| Gefunden. | G |
| --- | --- |
| **XXVI. Mangan.** | Mn |
| 8) Mangansäure | Sau |
| $MnO^3$ | C |
| 9) Uebermangansäure | Mar |
| $MnO^7$ | M |
| 10) Uebermangansäure | Sau |
| $MnO^7$ | C |
| 11) Manganoxyd-Oxydul | Mar |
| $MnO + MnO^3$ | 3 |
| 12) Manganoxyd-Oxydul | Mar |
| $MnO + MnO^3$ | 1 |
| 13) Manganoxyd-Oxydul | Mar |
| $MnO + MnO^3$ | 3 |
| 14) Schwefelsaures Manganoxydul | Mar |
| $MnO + SO^3$ | M |

## XXVII. Molybdän.

| | |
| --- | --- |
| 1) Molybdänoxydul | Mo |
| $MoO$ | M |
| 2) Molybdänoxydul | Sau |
| $MoO$ | C |
| 3) Molybdänoxyd | Mol |
| $MoO^2$ | M |
| 4) Molybdänoxyd | Sau |
| $MoO^2$ | C |

| | 4. | 5. | 6. | 7. | 8. | 9. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 340 | 1,85787 | 2,32234 | 2,78681 | 3,25128 | 3,71574 | 4,18021 |
| 115 | 1,98820 | 2,48525 | 2,98230 | 3,47935 | 3,97640 | 4,47345 |
| 385 | 2,01180 | 2,51475 | 3,01770 | 3,52065 | 4,02360 | 4,52655 |
| 132 | 3,72176 | 4,65220 | 5,58264 | 6,51308 | 7,44352 | 8,37396 |
| 134 | 4,13912 | 5,17390 | 6,20868 | 7,24346 | 8,27824 | 9,31302 |
| 733 | 4,55644 | 5,69555 | 6,83466 | 7,97377 | 9,11288 | 10,51 99 |
| 246 | 1,88328 | 2,35410 | 2,82492 | 3,29574 | 3,76656 | 4,23738 |
| 052 | 3,42736 | 4,28420 | 5,14105 | 5,99789 | 6,85473 | 7,71157 |
| 048 | 0,57264 | 0,71580 | 0,85895 | 1,00211 | 1,14527 | 1,28843 |
| 361 | 2,99815 | 3,74769 | 4,49723 | 5,24677 | 5,99630 | 6,74584 |
| 39 | 1,00185 | 1,25231 | 1,50277 | 1,75323 | 2,00370 | 2,25416 |

| Gefunden. | Gesucht. | 1. | 2 |
|---|---|---|---|
| **XXVII. Molybdän. Mo.** | | | |
| 5) Molybdänsäure $MoO^3$ | Molybdän Mo | 0,66612 | 1,33 |
| 6) Molybdänsäure $MoO^3$ | Sauerstoff $O^3$ | 0,33388 | 0,66 |
| 7) Erstes (graues) Schwefelmolybdän $MoS^2$ | Molybdän Mo | 0,59802 | 1,19 |
| 8) Zweites Schwefelmolybdän $MoS^3$ | Molybdän Mo | 0,49793 | 0,99 |
| 9) Molybdän Mo | Molybdänsäure $MoO^3$ | 1,50123 | 3,00 |
| **XXVIII. Natrium. Na.** | | | |
| 1) Natron NaO | Natrium Na | 0,74418 | 1,48 |
| 2) Natron NaO | Sauerstoff O | 0,25582 | 0,51 |
| 3) Schwefelsaures Natron $NaO + SO^3$ | Natron NaO | 0,43819 | 0,87 |
| 4) Kohlensaures Natron $NaO + CO^2$ | Natron NaO | 0,58576 | 1,17 |
| 5) Chlornatrium $NaCl^2$ | Natron NaO | 0,53289 | 1,06 |

| | 4. | 5. | 6. | 7. | 8. | 9. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 36 | 2,66448 | 3,33059 | 3,99671 | 4,66283 | 5,32895 | 5,99507 |
| 64 | 1,33552 | 1,66941 | 2,00329 | 2,33717 | 2,67105 | 3,00493 |
| 06 | 2,39208 | 2,99010 | 3,58812 | 4,18614 | 4,78416 | 5,38218 |
| 79 | 1,99172 | 2,48965 | 2,98758 | 3,48551 | 3,98344 | 4,48137 |
| 69 | 6,00492 | 7,50615 | 9,00738 | 10,50861 | 12,00984 | 13,51107 |

| | 4. | 5. | 6. | 7. | 8. | 9. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 53 | 2,97671 | 3,72089 | 4,46507 | 5,20925 | 5,95342 | 6,69760 |
| 47 | 1,02329 | 1,27911 | 1,53493 | 1,79075 | 2,04658 | 2,30240 |
| 57 | 1,75276 | 2,19095 | 2,62914 | 3,06733 | 3,50552 | 3,94371 |
| 28 | 2,34304 | 2,92880 | 3,51456 | 4,10032 | 4,68608 | 5,27184 |
| 67 | 2,13156 | 2,66445 | 3,19734 | 3,73023 | 4,26312 | 4,79601 |

## XXVIII. Natrium. Na.

| Gefunden. | Gesucht. | 1. | 2. |
|---|---|---|---|
| 6) Chlornatrium | Natrium | 0,39656 | 0,7 |
| $NaCl^2$ | Na | | |
| 7) Chlorsilber | Kohlens. Natron | 0,37193 | 0,7 |
| $AgCl^2$ | $NaO + CO^2$ | | |

## XXIX. Nickel. Ni.

| Gefunden. | Gesucht. | 1. | 2. |
|---|---|---|---|
| 1) Nickeloxyd | Nickel | 0,78709 | 1,5 |
| NiO | Ni | | |
| 2) Nickeloxyd | Sauerstoff | 0,21291 | 0,4 |
| NiO | O | | |

## XXX. Osmium. Os.

| Gefunden. | Gesucht. | 1. | 2. |
|---|---|---|---|
| 1) Osmiumoxydul | Osmium | 0,92561 | 1,8 |
| OsO | Os | | |
| 2) Osmiumoxydul | Sauerstoff | 0,07439 | 0,1 |
| OsO | O | | |
| 3) Osmiumsesquioxydul | Osmium | 0,89241 | 1,7 |
| $\Theta sO^3$ | $\Theta s$ | | |
| 4) Osmiumsesquioxydul | Sauerstoff | 0,10759 | 0,2 |
| $\Theta sO^3$ | $O^3$ | | |
| 5) Osmiumoxyd | Osmium | 0,86152 | 1,7 |
| $OsO^2$ | Os | | |

| | 4. | 5. | 6. | 7. | 8. | 9. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 40 | 1,85787 | 2,32234 | 2,78681 | 3,25128 | 3,71574 | 4,18021 |
| 15 | 1,98820 | 2,48525 | 2,98230 | 3,47935 | 3,97640 | 4,47345 |
| 85 | 2,01180 | 2,51475 | 3,01770 | 3,52065 | 4,02360 | 4,52655 |
| 32 | 3,72176 | 4,65220 | 5,58264 | 6,51308 | 7,44352 | 8,37396 |
| 34 | 4,13912 | 5,17390 | 6,20868 | 7,24346 | 8,27824 | 9,31302 |
| 33 | 4,55644 | 5,69555 | 6,83466 | 7,97377 | 9,11288 | 10,51 99 |
| 46 | 1,88328 | 2,35410 | 2,82492 | 3,29574 | 3,76656 | 4,23738 |

| | 4. | 5. | 6. | 7. | 8. | 9. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 52 | 3,42736 | 4,28420 | 5,14105 | 5,99789 | 6,85473 | 7,71157 |
| 48 | 0,57264 | 0,71580 | 0,85895 | 1,00211 | 1,14527 | 1,28843 |
| 61 | 2,99815 | 3,74769 | 4,49723 | 5,24677 | 5,99630 | 6,74584 |
| 39 | 1,00185 | 1,25231 | 1,50277 | 1,75323 | 2,00370 | 2,25416 |



Os O

8) Osmium

Os O

9) Osmium

Os

XXXI.

1) Palladium

PdO

2) Palladium

PdO

3) Palladium

$PdO^2$

4) Palladium

$PdO^2$

5) Kali

| 4. | 5. | 6. | 7. | 8. | 9. |
|---|---|---|---|---|---|
| ,66448 | 3,33059 | 3,99671 | 4,66283 | 5,32895 | 5,99507 |
| ,33552 | 1,66941 | 2,00329 | 2,33717 | 2,67105 | 3,00493 |
| ,39208 | 2,99010 | 3,58812 | 4,18614 | 4,78416 | 5,38218 |
| ,99172 | 2,48965 | 2,98758 | 3,48551 | 3,98344 | 4,48137 |
| ,00492 | 7,50615 | 9,00738 | 10,50861 | 12,00984 | 13,51107 |

| 4. | 5. | 6. | 7. | 8. | 9. |
|---|---|---|---|---|---|
| ,97671 | 3,72089 | 4,46507 | 5,20925 | 5,95342 | 6,69760 |
| ,02329 | 1,27911 | 1,53493 | 1,79075 | 2,04658 | 2,30240 |
| ,75276 | 2,19095 | 2,62914 | 3,06733 | 3,50552 | 3,94371 |
| ,34304 | 2,92880 | 3,51456 | 4,10032 | 4,68608 | 5,27184 |
| ,13156 | 2,66445 | 3,19734 | 3,73023 | 4,26312 | 4,79601 |

XXIX.

1) Nickelox

NiO

2) Nickeloxy

NiO

XXX. Os

1) Osmiumoxy

OsO

2) Osmiumoxyd

OsO

3) Osmiumsesqu

817

| | 4. | 5. | 6. | 7. | 8. | 9. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 68 | 1,58624 | 1,98280 | 2,37936 | 2,77592 | 3,17248 | 3,56904 |
| 79 | 1,48772 | 1,85965 | 2,23158 | 2,60351 | 2,97544 | 3,34737 |
| | | | | | | |
| 26 | 3,14835 | 3,93543 | 4,72252 | 5,50961 | 6,29670 | 7,08378 |
| 74 | 0,85165 | 1,06457 | 1,27748 | 1,49039 | 1,70330 | 1,91622 |
| | | | | | | |
| 682 | 3,70243 | 4,62803 | 5,55364 | 6,47925 | 7,40486 | 8,33046 |
| 318 | 0,29757 | 0,37197 | 0,44636 | 0,52075 | 0,59514 | 0,66954 |
| 724 | 3,56965 | 4,46206 | 5,35447 | 6,24688 | 7,13930 | 8,03171 |
| 276 | 0,43035 | 0,53794 | 0,64553 | 0,75312 | 0,86070 | 0,96829 |
| 455 | 3,44606 | 4,30758 | 5,16910 | 6,03061 | 6,89213 | 7,75364 |

| Gefunden. | Gesucht. | 1. | 2 |
|---|---|---|---|
| **XXX. Osmium. Os.** | | | |
| 6) Osmiumoxyd $OsO^2$ | Sauerstoff $O^2$ | 0,13848 | 0,276 |
| 7) Osmiumsäure $OsO^4$ | Osmium Os | 0,75672 | 1,513 |
| 8) Osmiumsäure $OsO^4$ | Sauerstoff $O^4$ | 0,24328 | 0,486 |
| 9) Osmium Os | Osmiumsäure $OsO^4$ | 1,32149 | 2,642 |

**XXXI. Palladium. Pd.**

| Gefunden. | Gesucht. | 1. | 2 |
|---|---|---|---|
| 1) Palladiumoxydul PdO | Palladium Pd | 0,86942 | 1,73 |
| 2) Palladiumoxydul PdO | Sauerstoff O | 0,13058 | 0,261 |
| 3) Palladiumoxyd $PdO^2$ | Palladium Pd | 0,76901 | 1,53 |
| 4) Palladiumoxyd $PdO^2$ | Sauerstoff $O^2$ | 0,23099 | 0,461 |
| 5) Kaliumpalladium-chlorür $KCl^2 + PdCl^2$ | Palladium Pd | 0,32622 | 0,652 |
| 6) Palladium Pd | Palladiumchlorür $PdCl^2$ | 1,66480 | 3,329 |

| | 4. | 5. | 6. | 7. | 8. | 9. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 45 | 0,55394 | 0,69242 | 0,83090 | 0,96939 | 1,10787 | 1,24636 |
| 17 | 3,02689 | 3,78361 | 4,54033 | 5,29705 | 6,05378 | 6,81050 |
| 83 | 0,97311 | 1,21639 | 1,45967 | 1,70295 | 1,94622 | 2,18950 |
| 47 | 5,28596 | 6,60745 | 7,92894 | 9,25043 | 10,57192 | 11,89341 |
| 27 | 3,47770 | 4,34712 | 5,21654 | 6,08597 | 6,95539 | 7,82482 |
| 73 | 0,52230 | 0,65288 | 0,78346 | 0,91403 | 1,04461 | 1,17518 |
| 03 | 3,07604 | 3,84505 | 4,61406 | 5,38307 | 6,15208 | 6,92109 |
| 97 | 0,92396 | 1,15495 | 1,38594 | 1,61693 | 1,84792 | 2,07891 |
| 66 | 1,30488 | 1,63110 | 1,95732 | 2,28354 | 2,60976 | 2,93598 |
| 40 | 6,65920 | 8,32400 | 9,98880 | 11,65360 | 13,31840 | 14,98320 |

| Phosphor. | |
|---|---|
| 6) …phorichte $PO$ | Pl… |
| 7) …phorichte $PO$ | Sa… |
| …richte Säure $PO^3$ | Pl… |
| …phorichte Säure $PO^3$ | Sa… |
| …Phosphorsäure $PO^5$ | Pl… |
| Phosphorsäure $PO^5$ | Sa… |
| 7) Phosphorsäure $PO^5$ | U… |
| 8) Phosphorsäure $PO^5$ | Pl… |
| 9) Phosphors. Baryterde $2BaO+PO^5$ | Pl… |
| 10) Phosphors. Kalkerde $2CaO+PO^5$ | Pl… |
| 11) Phosphors. Bleioxyd $2PbO+PO^5$ | Pl… |
| 12) Phosphorsaures Silberoxyd (neutrales) $2AgO+PO^5$ | Ph… |

| 4. | 5. | 6. | 7. | 8. | 9. |
|---|---|---|---|---|---|
| 18750 | 3,98438 | 4,78126 | 5,57813 | 6,37501 | 7,17188 |
| 81250 | 1,01562 | 1,21874 | 1,42187 | 1,62499 | 1,82812 |
| 26667 | 2,83334 | 3,40001 | 3,96668 | 4,53334 | 5,10001 |
| 73333 | 2,16666 | 2,59999 | 3,03332 | 3,46666 | 3,89999 |
| 75863 | 2,19828 | 2,63794 | 3,07760 | 3,51726 | 3,95691 |
| 24137 | 2,80172 | 3,36206 | 3,92240 | 4,48274 | 5,04309 |
| 20692 | 2,75865 | 3,31038 | 3,86211 | 4,41384 | 4,96557 |
| 10344 | 3,87930 | 4,65516 | 5,43102 | 6,20688 | 6,98274 |
| 27196 | 1,58995 | 1,90794 | 2,22593 | 2,54392 | 2,86191 |
| 22472 | 2,78090 | 3,33708 | 3,89326 | 4,44944 | 5,00562 |
| 96956 | 1,21195 | 1,45434 | 1,69673 | 1,93912 | 2,18151 |
| 94040 | 1,17550 | 1,41060 | 1,64570 | 1,88080 | 2,11590 |

| Gefunden. | G |
|---|---|
| **XXXV. Rhodium.** | **I** |
| 6) Rhodium | Rho |
| R | R |

| Gefunden. | |
|---|---|
| **XXXVI. Schwefel.** | |
| 1) Unterschweflicht. Säure | Sch |
| $SO^2$ | S |
| 2) Unterschwefl. Säure | Sau |
| $SO^2$ | C |
| 3) Schweflichte Säure | Sch |
| $SO^2$ | S |
| 4) Schweflichte Säure | Sau |
| $SO^2$ | C |
| 5) Unterschwefelsäure | Sch |
| $SO^5$ | S |
| 6) Unterschwefelsäure | Sau |
| $SO^5$ | C |
| 7) Schwefelsäure | Sch |
| $SO^3$ | S |
| 8) Schwefelsäure | Sau |
| $SO^3$ | C |
| 9) Schwefels. Baryterde | Sch |
| $BaO+SO^3$ | S |
| 10) Schwefels. Baryterde | Unt |
| $2(BaO+SO^3)$ | S |

| 4. | 5. | 6. | 7. | 8. | 9. |
|---|---|---|---|---|---|
| ,87140 | 8,58925 | 10,30710 | 12,02495 | 13,74280 | 15,46065 |
| ,84800 | 4,81000 | 5,77201 | 6,73401 | 7,69601 | 8,65801 |
| ,15200 | 0,19000 | 0,22799 | 0,26599 | 0,30399 | 0,34199 |
| ,70714 | 4,63392 | 5,56070 | 6,48749 | 7,41427 | 8,34106 |
| ,29286 | 0,36608 | 0,43930 | 0,51251 | 0,58573 | 0,65894 |
| ,40468 | 4,25585 | 5,10702 | 5,95819 | 6,80936 | 7,66053 |
| ,53920 | 4,42400 | 5,30880 | 6,19360 | 7,07840 | 7,96320 |
| ,67368 | 4,59210 | 5,51052 | 6,42894 | 7,34736 | 8,26578 |
| ,96364 | 3,70455 | 4,44546 | 5,18637 | 5,92728 | 6,66819 |
| ,19776 | 3,99720 | 4,79664 | 5,59608 | 6,39552 | 7,19496 |
| ,45148 | 4,31435 | 5,17722 | 6,04009 | 6,90296 | 7,76583 |

1) Unterschweflic
$SO^2$
2) Unterschwefl
$SO^2$
3) Schweflichte
$SO^2$
4) Schweflichte
$SO^2$
5) Unterschwefe
$SO^5$
6) Unterschwefel
$SO^5$
7) Schwefelsäure
$SO^3$
8) Schwefelsäure
$SO^3$

| | 4. | 5. | 6. | 7. | 8. | 9. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 90 | 8,07720 | 10,09650 | 12,11580 | 14,13510 | 16,15440 | 18,17370 |
| 87 | 2,67182 | 3,33978 | 4,00774 | 4,67569 | 5,34365 | 6,01160 |
| 13 | 1,32818 | 1,66022 | 1,99226 | 2,32431 | 2,65635 | 2,98840 |
| 36 | 2,00581 | 2,50726 | 3,00871 | 3,51016 | 4,01162 | 4,51307 |
| 64 | 1,99419 | 2,49274 | 2,99129 | 3,48984 | 3,98838 | 4,48693 |
| 64 | 1,78352 | 2,22939 | 2,67527 | 3,12115 | 3,56703 | 4,01291 |
| 36 | 2,21648 | 2,77061 | 3,32473 | 3,87885 | 4,43297 | 4,98709 |
| 18 | 1,60558 | 2,00697 | 2,40837 | 2,80976 | 3,21116 | 3,61255 |
| 82 | 2,39442 | 2,99303 | 3,59163 | 4,19024 | 4,78884 | 5,38745 |
| 91 | 0,55188 | 0,68985 | 0,82782 | 0,96579 | 1,10376 | 1,24173 |
| 65 | 0,82620 | 1,03275 | 1,23930 | 1,44585 | 1,65240 | 1,85895 |

| Gefunden. | |
|---|---|
| **XXXVI. Schwefel.** | |
| 24) Sechstes Schwefelkal. $K^2S^9$ | Sc |
| 25) Siebentes Schwefelk. $KS^5$ | Sc |
| 26) Erst. Schwefelnatrium $NaS$ | Sc |
| 27) Zweites Schwefelnat. $NaS^2$ | Sc |
| 28) Schwefellithium $LS$ | Sc |
| 29) Schwefelbaryum $BaS$ | Sc |
| 30) Schwefelstrontium $SrS$ | Sc |
| 31) Schwefelcalcium $CaS$ | Sc |
| 32) Schwefelmagnesium $MgS$ | Sc |
| 33) Schwefelaluminium $AlS^3$ | Sc |
| 34) Schwefelberyllium $BeS^3$ | Sc |
| 35) Schwefelthorium $ThS$ | Sc |
| 36) Schwefelyttrium $YS$ | Sc |

| | 4. | 5. | 6. | 7. | 8. | 9. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 55 | 2,59540 | 3,24425 | 3,89310 | 4,54195 | 5,19080 | 5,83965 |
| 38 | 2,68984 | 3,36230 | 4,03476 | 4,70722 | 5,37968 | 6,05214 |
| 46 | 1,63528 | 2,04410 | 2,45292 | 2,86174 | 3,27056 | 3,67938 |
| 11 | 2,32148 | 2,90185 | 3,48222 | 4,06259 | 4,64296 | 5,22333 |
| 39 | 2,84852 | 3,56065 | 4,27278 | 4,98491 | 5,69704 | 6,40917 |
| 39 | 0,76052 | 0,95065 | 1,14078 | 1,33091 | 1,52104 | 1,71117 |
| 34 | 1,07512 | 1,34390 | 1,61268 | 1,88146 | 2,15024 | 2,41902 |
| 03 | 1,76004 | 2,20005 | 2,64006 | 3,08007 | 3,52008 | 3,96009 |
| 62 | 2,23816 | 2,79770 | 3,35724 | 3,91678 | 4,47632 | 5,03586 |
| 18 | 2,55224 | 3,19030 | 3,82836 | 4,46642 | 5,10448 | 5,74254 |
| 56 | 1,90608 | 2,38260 | 2,85912 | 3,33564 | 3,81216 | 4,28868 |
| 89 | 0,85052 | 1,06315 | 1,27578 | 1,48841 | 1,70104 | 1,91367 |
| 80 | 1,33440 | 1,66800 | 2,00160 | 2,33520 | 2,66880 | 3,00240 |

| Gefunden. | |
|---|---|
| **XXXVI. Schwefel.** | |
| 37) Erst. Schwefelcerium $CeS$ | S |
| 38) Zweit. Schwefelcer. $\bar{Ce}S^3$ | S |
| 39) Schwefelzirconium $\bar{Zr}S^3$ | S |
| 40) Schwefelmangan $MnS$ | S |
| 41) Erstes Schwefeleisen $FeS$ | S |
| 42) Zweit. Schwefeleisen $\bar{Fe}S^3$ | S |
| 43) Drittes Schwefeleisen (Schwefelkies) $FeS^2$ | S |
| 44) Schwefelzink $ZnS$ | S |
| 45) Erst. Schwefelkobalt $CoS$ | Sc |
| 46) Zweit. Schwefelkob. $\bar{Co}S^3$ | Sc |
| 47) Drittes Schwefelkob. $CoS^2$ | Sc |
| 48) Erstes Schwefelnickel $\bar{Ni}S$ | Sc |

| 4. | 5. | 6. | 7. | 8. | 9. |
|---|---|---|---|---|---|
| 1,64712 | 2,05890 | 2,47068 | 2,88246 | 3,29424 | 3,70602 |
| 2,04884 | 2,56105 | 3,07326 | 3,58547 | 4,09768 | 4,60989 |
| 1,67176 | 2,08970 | 2,50764 | 2,92558 | 3,34352 | 3,76146 |
| 1,47088 | 1,83860 | 2,20632 | 2,57404 | 2,94176 | 3,30948 |
| 1,48908 | 1,86135 | 2,23362 | 2,60589 | 2,97816 | 3,35043 |
| 1,88308 | 2,35385 | 2,82462 | 3,29539 | 3,76616 | 4,23693 |
| 2,17024 | 2,71280 | 3,25536 | 3,79792 | 4,34048 | 4,88304 |
| 1,33136 | 1,66420 | 1,99704 | 2,32988 | 2,66272 | 2,99556 |
| 1,41128 | 1,76410 | 2,11692 | 2,46974 | 2,82256 | 3,17538 |
| 1,79948 | 2.24935 | 2,69922 | 3,14909 | 3,59896 | 4,04883 |
| 2,08644 | 2,60805 | 3,12966 | 3,65127 | 4,17288 | 4,69449 |
| 0,85556 | 1,06945 | 1,28334 | 1,49723 | 1,71112 | 1,92501 |

| Gefunden. | Gesucht. | 1. | |
|---|---|---|---|
| **XXXVI. Schwefel. S.** | | | |
| 49) Zweit. Schwefelnickel NiS | Schwefel S | 0,35240 | 0,7 |
| 50) Schwefelcadmium CdS | Schwefel S | 0,22403 | 0,4 |
| 51) Erstes Schwefelblei $Pb^4S$ | Schwefel S | 0,03740 | 0,0 |
| 52) Zweit. Schwefelblei $Pb^2S$ | Schwefel S | 0,07210 | 0,1 |
| 53) Drittes Schwefelblei PbS | Schwefel S | 0,13450 | 0,2 |
| 54) Schwefelwismuth BiS | Schwefel S | 0,18488 | 0,3 |
| 55) Schwefeluran US | Schwefel S | 0,06907 | 0,1 |
| 56) Erst. Schwefelkupfer €uS | Schwefel S | 0,20267 | 0,4 |
| 57) Zweit. Schwefelkupf. CuS | Schwefel S | 0,33704 | 0,6 |
| 58) Schwefelsilber AgS | Schwefel S | 0,12955 | 0,2 |
| 59) Erst. Schwefelquecksilber HgS | Schwefel S | 0,07361 | 0,1 |
| 60) Zweites Schwefelquecksilber HgS | Schwefel S | 0,13713 | 0,2 |

| | 4. | 5. | 6. | 7. | 8. | 9. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 20 | 1,40960 | 1,76200 | 2,11440 | 2,46680 | 2,81920 | 3,17160 |
| 09 | 0,89612 | 1,12015 | 1,34418 | 1,56821 | 1,79224 | 2,01627 |
| 20 | 0,14960 | 0,18700 | 0,22440 | 0,26180 | 0,29920 | 0,33660 |
| 30 | 0,28840 | 0,36050 | 0,43260 | 0,50470 | 0,57680 | 0,64890 |
| 50 | 0,53800 | 0,67250 | 0,80700 | 0,94150 | 1,07600 | 1,21050 |
| 64 | 0,73952 | 0,92440 | 1,10928 | 1,29416 | 1,47904 | 1,66392 |
| 21 | 0,27628 | 0,34535 | 0,41442 | 0,48349 | 0,55256 | 0,62163 |
| 01 | 0,81068 | 1,01335 | 1,21602 | 1,41869 | 1,62136 | 1,82403 |
| 12 | 1,34816 | 1,68520 | 2,02224 | 2,35928 | 2,69632 | 3,03336 |
| 65 | 0,51820 | 0,64775 | 0,77730 | 0,90685 | 1,03640 | 1,16595 |
| 83 | 0,29444 | 0,36805 | 0,44166 | 0,51527 | 0,58888 | 0,66249 |
| 39 | 0,54852 | 0,68565 | 0,82278 | 0,95991 | 1,09704 | 1,23417 |

JrS

64) Schwefelo

OS² (?)

65) Erstes Schw

PtS

66) Zweit. Schw

PtS²

67) Schwefelgo

AuS³

68) Erstes Schw

SnS

69) Zweit. Schw

SnS³

70) Drittes Schw

SnS²

71) Schwefeltitan

TiS²

| | 4. | 5. | 6. | 7. | 8. | 9. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 85 | 0,94380 | 1,17975 | 1,41570 | 1,65165 | 1,88760 | 2,12355 |
| 606 | 0,92808 | 1,16010 | 1,39212 | 1,62414 | 1,85616 | 2,08818 |
| 072 | 0,56096 | 0,70120 | 0,84144 | 0,98168 | 1,12192 | 1,26216 |
| 05 | 0,97740 | 1,22175 | 1,46610 | 1,71045 | 1,95480 | 2,19915 |
| 72 | 0,56096 | 0,70120 | 0,84144 | 0,98168 | 1,12192 | 1,26216 |
| 94 | 0,98392 | 1,22990 | 1,47588 | 1,72186 | 1,96784 | 2,21382 |
| 02 | 0,78136 | 0,97670 | 1,17204 | 1,36738 | 1,56272 | 1,75806 |
| 43 | 0,85924 | 1,07405 | 1,28886 | 1,50367 | 1,71848 | 1,93329 |
| 91 | 1,16388 | 1,45485 | 1,74582 | 2,03679 | 2,32776 | 2,61873 |
| 98 | 1,41464 | 1,76830 | 2,12196 | 2,47562 | 2,82928 | 3,18294 |
| 58 | 2,27944 | 2,84930 | 3,41916 | 3,98902 | 4,55888 | 5,12874 |
| 87 | 1,08916 | 1,36145 | 1,63374 | 1,90603 | 2,17832 | 2,45061 |
| 52 | 1,33136 | 1,66420 | 1,99704 | 2,32988 | 2,66272 | 2,99556 |

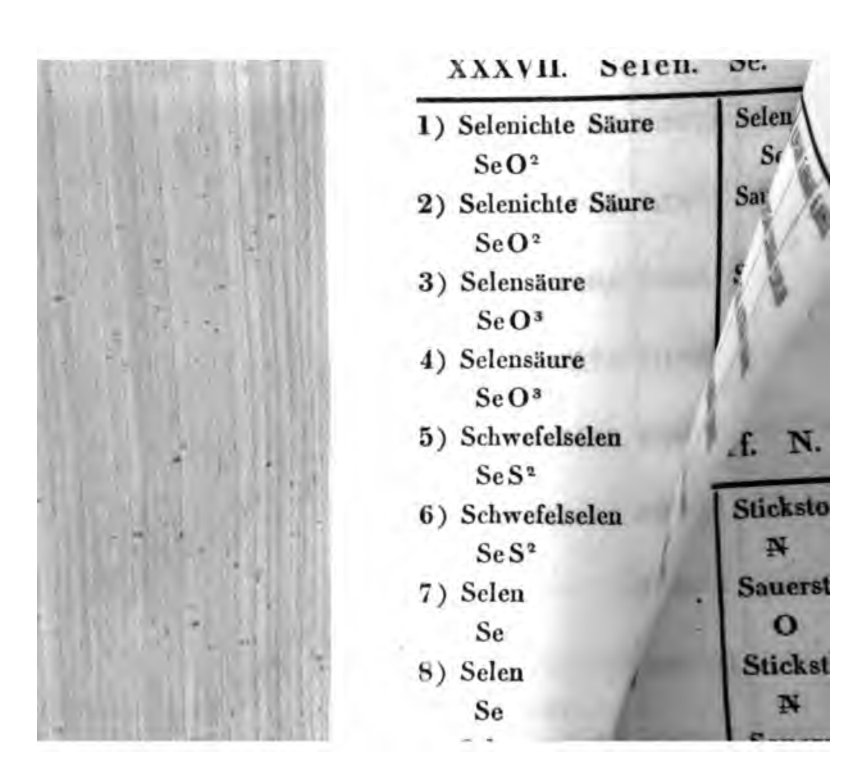
| Gefunden. | Gesucht. | 1. | 2 |
|---|---|---|---|
| **XXXVI. Schwefel S.** | | | |
| 74) Dritt. Schwefelantim. $SbS^5$ | Schwefel $S^5$ | 0,38409 | 0,768 |
| 75) Erstes Schwefelwolfram $WS^2$ | Schwefel $S^2$ | 0,25375 | 0,507 |
| 76) Zweit. Schwefelwolfr. $WS^3$ | Schwefel $S^3$ | 0,33777 | 0,675 |
| 77) Erstes Schwefelmolybdän $MoS^2$ | Schwefel $S^2$ | 0,40199 | 0,803 |
| 78) Zweit. Schwefelmol. $MoS^3$ | Schwefel $S^3$ | 0,50207 | 1,00 |
| 79) Drittes Schwefelmol. $MoS^4$ | Schwefel $S^4$ | 0,57345 | 1,14 |
| 80) Erst. Schwefelvanadin $VS^2$ | Schwefel $S^2$ | 0,31977 | 0,6 |
| 81) Zweit. Schwefelvan. $VS^3$ | Schwefel $S^3$ | 0,41354 | 0, |
| 82) Schwefelchrom $CrS^3$ | Schwefel $S^3$ | 0,46169 | 0, |
| 83) Erst. Schwefelarsenik $As^6S$ | Schwefel $S$ | 0,03444 | 0 |
| 84) Zw. Schwefelarsenik $AsS^2$ | Schwefel $S^2$ | 0,29971 | 0 |
| 85) Dritt. Schwefelarsenik $AsS^3$ | Schwefel $S^3$ | 0,39097 | 0 |

| | 4. | 5. | 6. | 7. | 8. | 9. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 7 | 1,53636 | 1,92045 | 2,30454 | 2,68863 | 3,07272 | 3,45681 |
| 5 | 1,01500 | 1,26875 | 1,52250 | 1,77625 | 2,03000 | 2,28375 |
| 1 | 1,35108 | 1,68885 | 2,02662 | 2,36439 | 2,70216 | 3,03993 |
| 7 | 1,60796 | 2,00995 | 2,41194 | 2,81393 | 3,21592 | 3,61791 |
| 1 | 2,00828 | 2,51035 | 3,01242 | 3,51449 | 4,01656 | 4,51863 |
| 5 | 2,29380 | 2,86725 | 3,44070 | 4,01415 | 4,58760 | 5,16105 |
| 1 | 1,27908 | 1,59885 | 1,91862 | 2,23839 | 2,55816 | 2,87793 |
| 2 | 1,65416 | 2,06770 | 2,48124 | 2,89478 | 3,30832 | 3,72186 |
| 7 | 1,84676 | 2,30845 | 2,77014 | 3,23183 | 3,69352 | 4,15521 |
| 2 | 0,13776 | 0,17220 | 0,20664 | 0,24108 | 0,27552 | 0,30996 |
| 3 | 1,19884 | 1,49855 | 1,79826 | 2,09797 | 2,39768 | 2,69739 |
| 1 | 1,56388 | 1,95485 | 2,34582 | 2,73679 | 3,12776 | 3,51873 |

| Gefunden. | Gesucht. | 1. | |
|---|---|---|---|
| **XXXVI. Schwefel. S.** | | | |
| 86) Viert. Schwefelarsenik $AsS^6$ | Schwefel $S^6$ | 0,51689 | 1 |
| 87) Fünft. Schwefelarsen. $AsS^{18}$ | Schwefel $S^{18}$ | 0,79389 | 1, |
| 88) Schwefeltellur $TeS^2$ | Schwefel $S^2$ | 0,33404 | 0,6 |
| 89) Schwefelselen $SeS^2$ | Schwefel $S^2$ | 0,44857 | 0,8 |
| 90) Schwefelkiesel $SiS^3$ | Schwefel $S^3$ | 0,68503 | 1,37 |
| 91) Schwefeltantal $TaS^2$ | Schwefel $S^2$ | 0,25856 | 0,51 |
| 92) Schwefelkohle $CS^2$ | Schwefel $S^2$ | 0,84035 | 1,68 |
| 93) Schwefelbor $BS^2$(?) | Schwefel $S^2$ | 0,74739 | 1,49 |
| 94) Schwefelwasserstoff HS | Schwefel S | 0,94159 | 1,88 |

Bem

Die 10te Reihe dieser Tafel zeigt an, wie man aus e gefundenen Menge von schwefelsaurer Baryterde die Me der unterschweflichten Säure in einem unterschweflichtsa Salze berechnen kann, wenn in demselben durch rauch Salpetersäure, oder durch Schmelzen mit salpetersaurem o mit chlorsaurem Kali die unterschweflichte Säure vollstä in Schwefelsäure verwandelt worden ist (S. 387.). –



XXXVII. Selen. Se.

1) Selenichte Säure
   $SeO^2$
2) Selenichte Säure
   $SeO^2$
3) Selensäure
   $SeO^3$
4) Selensäure
   $SeO^3$
5) Schwefelselen
   $SeS^2$
6) Schwefelselen
   $SeS^2$
7) Selen
   Se
8) Selen
   Se

Selen

f. N.

Sticksto
N
Sauerst
O
Stickst
N

…nd 52ste Reihe
…eu entdeckten
…gendorff's

| | | 7. | 8. | 9. |
|---|---|---|---|---|
| | | | …389 | 8,38000 |
| | | | …0,55111 | 0,62000 |
| | | …21 | 6,47224 | 7,28127 |
| | | …,27310 | 6,02640 | 6,77970 |
| | …70 | 6,09315 | 6,96360 | 7,83405 |
| | …,60910 | 6,54395 | 7,47880 | 8,41365 |

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| …18 | 3,83422 | 4,47325 | 5,11229 | 5,75132 |
| …182 | 2,16578 | 2,52675 | 2,88771 | 3,24868 |
| …773 | 2,81728 | 3,28683 | 3,75638 | 4,22592 |
| …227 | 3,18272 | 3,71317 | 4,24362 | 4,77408 |
| …558 | 2,22670 | 2,59782 | 2,96894 | 3,34005 |

| Gefunden. | Gesucht. | 1. | [illegible] |
|---|---|---|---|
| **XXXVIII. Silber. Ag.** | | | |
| 1) Silberoxyd $AgO$ | Silber $Ag$ | 0,93111 | 1,8 |
| 2) Silberoxyd $AgO$ | Sauerstoff $O$ | 0,06889 | 0,13 |
| 3) Chlorsilber $AgCl^2$ | Silberoxyd $AgO$ | 0,80903 | 1,61 |
| 4) Chlorsilber $AgCl^2$ | Silber $Ag$ | 0,75330 | 1,50 |
| 5) Schwefelsilber $AgS$ | Silber $Ag$ | 0,87045 | 1,74 |
| 6) Schwefelsilber $AgS$ | Silberoxyd $AgO$ | 0,93485 | 1,8 |

## XXXIX. Stickstoff. N.

| Gefunden. | Gesucht. | 1. | [illegible] |
|---|---|---|---|
| 1) Stickstoffoxydul $\bar{N}O$ | Stickstoff $\bar{N}$ | 0,63904 | 1, |
| 2) Stickstoffoxydul $\bar{N}O$ | Sauerstoff $O$ | 0,36096 | 0, |
| 3) Stickstoffoxyd $\bar{N}O^2$ | Stickstoff $\bar{N}$ | 0,46955 | 0, |
| 4) Stickstoffoxyd $\bar{N}O^2$ | Sauerstoff $O^2$ | 0,53045 | 1, |
| 5) Salpetrichte Säure $\bar{N}O^3$ | Stickstoff $\bar{N}$ | 0,37112 | 0, |

| | 4. | 5. | 6. | 7. | 8. | 9. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 333 | 3,72444 | 4,65555 | 5,58667 | 6,51778 | 7,44889 | 8,38000 |
| 667 | 0,27556 | 0,34445 | 0,41333 | 0,48222 | 0,55111 | 0,62000 |
| 709 | 3,23612 | 4,04515 | 4,85418 | 5,66321 | 6,47224 | 7,28127 |
| 990 | 3,01320 | 3,76650 | 4,51980 | 5,27310 | 6,02640 | 6,77970 |
| 135 | 3,48180 | 4,35225 | 5,22270 | 6,09315 | 6,96360 | 7,83405 |
| 455 | 3,73940 | 4,67425 | 5,60910 | 6,54395 | 7,47880 | 8,41365 |

| | 4. | 5. | 6. | 7. | 8. | 9. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 711 | 2,55614 | 3,19518 | 3,83422 | 4,47325 | 5,11229 | 5,75132 |
| 289 | 1,44386 | 1,80482 | 2,16578 | 2,52675 | 2,88771 | 3,24868 |
| 364 | 1,87819 | 2,34773 | 2,81728 | 3,28683 | 3,75638 | 4,22592 |
| 136 | 2,12181 | 2,65227 | 3,18272 | 3,71317 | 4,24362 | 4,77408 |
| 335 | 1,48447 | 1,85558 | 2,22670 | 2,59782 | 2,96894 | 3,34005 |

| Gefunden. | Gesucht. | 1. | 2. |
|---|---|---|---|
| **XL. Strontium. Sr.** | | | |
| 1) Strontianerde $SrO$ | Strontium $Sr$ | 0,84551 | 1,[illegible] |
| 2) Strontianerde $SrO$ | Sauerstoff $O$ | 0,15449 | 0,[illegible] |
| 3) Schwefelsaure Strontianerde $SrO+SO^3$ | Strontianerde $SrO$ | 0,56360 | 1,[illegible] |
| 4) Kohlensaure Strontianerde $SrO+CO^2$ | Strontianerde $SrO$ | 0,70074 | 1,[illegible] |
| 5) Salpetersaure Strontianerde $SrO+NO^5$ | Strontianerde $SrO$ | 0,48877 | 0,9[illegible] |
| 6) Chlorstrontium $SrCl^2$ | Strontianerde $SrO$ | 0,65387 | 1,3[illegible] |
| 7) Chlorstrontium $SrCl^2$ | Strontium $Sr$ | 0,55285 | 1,[illegible] |

## XLI. Tantal. Ta.

| Gefunden. | Gesucht. | 1. | 2. |
|---|---|---|---|
| 1) Tantaloxyd $TaO$ | Tantal $Ta$ | 0,92024 | 1[illegible] |
| 2) Tantaloxyd $TaO$ | Sauerstoff $O$ | 0,07976 | 0[illegible] |

| | 4. | 5. | 6. | 7. | 8. | 9. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 5 | 2,51553 | 3,14442 | 3,77330 | 4,40218 | 5,03106 | 5,65995 |
| 6 | 1,04595 | 1,30743 | 1,56892 | 1,83041 | 2,09190 | 2,35338 |
| 4 | 2,95405 | 3,69257 | 4,43108 | 5,16959 | 5,90810 | 6,64662 |
| 7 | 2,81836 | 3,52295 | 4,22754 | 4,93213 | 5,63672 | 6,34131 |
| 8 | 1,65744 | 2,07180 | 2,48616 | 2,90052 | 3,31488 | 3,72924 |
| 8 | 1,16784 | 1,45980 | 1,75176 | 2,04372 | 2,33568 | 2,62764 |
| 2 | 1,85736 | 2,32170 | 2,78604 | 3,25038 | 3,71472 | 4,17906 |
| 4 | 1,30872 | 1,63590 | 1,96308 | 2,29026 | 2,61744 | 2,94462 |
| 6 | 2,14648 | 2,68310 | 3,21972 | 3,75634 | 4,29296 | 4,82958 |
| 4 | 1,85352 | 2,31690 | 2,78028 | 3,24366 | 3,70704 | 4,17042 |
| 0 | 0,78480 | 0,98100 | 1,17720 | 1,37340 | 1,56960 | 1,76580 |
| 6 | 0,81448 | 1,01810 | 1,22172 | 1,42534 | 1,62896 | 1,83258 |

…ian…

…rO +

…ohlensa…

…ane…

…rO +

…alpeters…

…tianer

SrO + …

…hlorstro…

SrCl²

…hlorstron…

SrCl²

…I. Ta…

…antaloxyd

…aO…

| 4. | 5. | 6. | 7. | 8. | 9. |
|---|---|---|---|---|---|
| [3]8204 | 4,22755 | 5,07306 | 5,91857 | 6,76408 | 7,60959 |
| [5]1796 | 0,77245 | 0,92694 | 1,08143 | 1,23592 | 1,39041 |
| [2]5440 | 2,81800 | 3,38160 | 3,94520 | 4,50880 | 5,07240 |
| [3]0296 | 3,50370 | 4,20444 | 4,90518 | 5,60592 | 6,30666 |
| [9]5508 | 2,44385 | 2,93262 | 3,42139 | 3,91016 | 4,39893 |
| [5]1548 | 3,26935 | 3,92322 | 4,57709 | 5,23096 | 5,88483 |
| [2]1140 | 2,76425 | 3,31710 | 3,86995 | 4,42280 | 4,97565 |
| [6]8095 | 4,60118 | 5,52142 | 6,44166 | 7,36190 | 8,28213 |
| [3]1905 | 0,39882 | 0,47858 | 0,55834 | 0,63810 | 0,71787 |

XLII.

1) Tellu

$TeO$

2) Telluri

$TeO^2$

3) Tellurs

$TeO^3$

4) Tellursä

$TeO^3$

5) Tellur

Te

6) Schwefel

$TeS^2$

853

| | 4. | 5. | 6. | 7. | 8. | 9. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 83 | 3,53978 | 4,42472 | 5,30966 | 6,19461 | 7,07955 | 7,96450 |
| 17 | 0,46022 | 0,57528 | 0,69034 | 0,80539 | 0,92045 | 1,03550 |

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 26 | 3,20168 | 4,00210 | 4,80252 | 5,60294 | 6,40336 | 7,20378 |
| 74 | 0,79832 | 0,99790 | 1,19748 | 1,39706 | 1,59664 | 1,79622 |
| 40 | 2,91120 | 3,63900 | 4,36680 | 5,09460 | 5,82240 | 6,55020 |
| 60 | 1,08880 | 1,36100 | 1,63320 | 1,90540 | 2,17760 | 2,44980 |
| 02 | 4,99736 | 6,24670 | 7,49604 | 8,74538 | 9,99472 | 11,24406 |
| 88 | 2,66384 | 3,32980 | 3,99576 | 4,66172 | 5,32768 | 5,99364 |
| 03 | 3,32804 | 4,16005 | 4,99206 | 5,82407 | 6,65608 | 7,48809 |

## XLIV. T

1) Titansäure
$TiO^2$

2) Titansäure
$TiO^2$

3) Schwefeltit
$TiS^2$

## XLV. Ur

1) Uranoxydul
UO

2) Uranoxydul
UO

3) Uranoxyd
$\ddot{U}O^3$

| | 4. | 5. | 6. | 7. | 8. | 9. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 493 | 3,52657 | 4,40821 | 5,28986 | 6,17150 | 7,05314 | 7,93479 |
| 507 | 0,47343 | 0,59179 | 0,71014 | 0,82850 | 0,94686 | 1,06521 |
| | | | | | | |
| 378 | 2,41171 | 3,01463 | 3,61756 | 4,22049 | 4,82342 | 5,42634 |
| 122 | 1,58829 | 1,98537 | 2,38244 | 2,77951 | 3,17658 | 3,57366 |
| 926 | 2,85368 | 3,56710 | 4,28052 | 4,99394 | 5,70736 | 6,42078 |
| | | | | | | |
| 329 | 3,85772 | 4,82215 | 5,78658 | 6,75101 | 7,71544 | 8,67987 |
| 671 | 0,14228 | 0,17785 | 0,21342 | 0,24899 | 0,28456 | 0,32013 |
| 273 | 3,79031 | 4,73788 | 5,68546 | 6,63304 | 7,58062 | 8,52819 |
| 727 | 0,20969 | 0,26212 | 0,31454 | 0,36696 | 0,41938 | 0,47181 |
| 334 | 4,07112 | 5,08890 | 6,10668 | 7,12446 | 8,14224 | 9,16002 |

| Gefunden. | Gesucht. | 1 |
|---|---|---|
| **XLVI. Vanadin. V.** | | |
| 1) Vanadinsuboxyd $VO$ | Vanadin $V$ | 0,89 |
| 2) Vanadinsuboxyd $VO$ | Sauerstoff $O$ | 0,10 |
| 3) Vanadinoxyd $VO^2$ | Vanadin $V$ | 0,81 |
| 4) Vanadinoxyd $VO^2$ | Sauerstoff $O^2$ | 0,18 |
| 5) Vanadinsäure $VO^3$ | Vanadin $V$ | 0,7 |
| 6) Vanadinsäure $VO^3$ | Sauerstoff $O^3$ | 0,2 |

## XLVII. Wasserstoff. H.

| Gefunden. | Gesucht. |
|---|---|
| 1) Wasser $HO$ | Sauerstoff $O$ |
| 2) Wasser $HO$ | Wasserstoff $H$ |
| 3) Chlorwasserstoff $HCl$ | Wasserstoff $H$ |
| 4) Bromwasserstoff $HBr$ | Wasserstoff $H$ |
| 5) Jodwasserstoff $HJ$ | Wasserstoff $H$ |

| | 4. | 5. | 6. | 7. | 8. | 9. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 514 | 3,58152 | 4,47690 | 5,37228 | 6,26766 | 7,16304 | 8,05842 |
| 386 | 0,41848 | 0,52310 | 0,62772 | 0,73234 | 0,83696 | 0,94158 |
| 174 | 3,24232 | 4,05290 | 4,86348 | 5,67406 | 6,48464 | 7,29522 |
| 326 | 0,75768 | 0,94710 | 1,13652 | 1,32594 | 1,51536 | 1,70478 |
| 135 | 2,96180 | 3,70225 | 4,44270 | 5,18315 | 5,92360 | 6,66405 |
| 365 | 1,03820 | 1,29775 | 1,55730 | 1,81685 | 2,07640 | 2,33595 |

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 566 | 3,55555 | 4,44444 | 5,33333 | 6,22222 | 7,11110 | 7,99999 |
| 334 | 0,44445 | 0,55556 | 0,66667 | 0,77778 | 0,88890 | 1,00001 |
| 226 | 0,10968 | 0,13710 | 0,16452 | 0,19194 | 0,21936 | 0,24678 |
| 780 | 0,05040 | 0,06300 | 0,07560 | 0,08820 | 0,10080 | 0,11340 |
| 355 | 0,03140 | 0,03925 | 0,04710 | 0,05495 | 0,06280 | 0,07065 |

8) Schw

$HS$

9) Selen

$HSe$

10) Tellu

$HTe$

11) Ammo

$H^3N$

12) Chlorw

moniak

13) Ammon

chlorid

$PtCl^4 + N$

14) Platin

$Pt$

15) Phosphor

$H^3P$

16) Arsenikwa

$H^3As$

| | 4. | 5. | 6. | 7. | 8. | 9. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 201 | 0,20268 | 0,25335 | 0,30402 | 0,35469 | 0,40536 | 0,45603 |
| 935 | 0,14580 | 0,18225 | 0,21870 | 0,25515 | 0,29160 | 0,32805 |
| 526 | 0,23368 | 0,29210 | 0,35052 | 0,40894 | 0,46736 | 0,52578 |
| 383 | 0,09844 | 0,12305 | 0,14766 | 0,17227 | 0,19688 | 0,22149 |
| 572 | 0,06096 | 0,07620 | 0,09144 | 0,10668 | 0,12192 | 0,13716 |
| 368 | 0,69824 | 0,87280 | 1,04736 | 1,22192 | 1,39648 | 1,57104 |
| 090 | 1,28120 | 1,60150 | 1,92180 | 2,24210 | 2,56240 | 2,88270 |
| 076 | 0,30768 | 0,38460 | 0,46152 | 0,53844 | 0,61536 | 0,69228 |
| 170 | 0,69560 | 0,86950 | 1,04340 | 1,21730 | 1,39120 | 1,56510 |
| 136 | 0,34848 | 0,43560 | 0,52272 | 0,60984 | 0,69696 | 0,78408 |
| 490 | 0,15320 | 0,19150 | 0,22980 | 0,26810 | 0,30640 | 0,34470 |
| 848 | 0,98464 | 1,23080 | 1,47696 | 1,72312 | 1,96928 | 2,21544 |

| Gefunden. | Gesucht. | 1. | 2 |
|---|---|---|---|

## XLVII. Wasserstoff. H.

| Gefunden. | Gesucht. | 1. | 2 |
|---|---|---|---|
| 18) Zw. Kohlenwasserst. $H^4C^2$ | Wasserstoff $H^4$ | 0,14036 | 0,2 |

## XLVIII. Wismuth. Bi.

| Gefunden. | Gesucht. | 1. | 2 |
|---|---|---|---|
| 1) Wismuthoxyd $BiO$ | Wismuth $Bi$ | 0,89867 | 1, |
| 2) Wismuthoxyd $BiO$ | Sauerstoff $O$ | 0,10133 | 0, |

## XLIX. Wolfram. W.

| Gefunden. | Gesucht. | 1. | 2 |
|---|---|---|---|
| 1) Wolframoxyd $WO^2$ | Wolfram $W$ | 0,85541 | |
| 2) Wolframoxyd $WO^2$ | Sauerstoff $O^2$ | 0,14459 | |
| 3) Wolframsäure $WO^3$ | Wolfram $W$ | 0,79773 | |
| 4) Wolframsäure $WO^3$ | Sauerstoff $O^3$ | 0,20227 | |

## L. Yttrium. Y.

| Gefunden. | Gesucht. | 1. | 2 |
|---|---|---|---|
| 1) Yttererde $YO$ | Yttrium $Y$ | 0,80073 | |
| 2) Yttererde $YO$ | Sauerstoff $O$ | 0,19927 | |

| | 4. | 5. | 6. | 7. | 8. | 9. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 08 | 0,56144 | 0,70180 | 0,84216 | 0,98252 | 1,12288 | 1,26324 |
| 02 | 3,59470 | 4,49337 | 5,39204 | 6,29072 | 7,18939 | 8,08807 |
| 98 | 0,40530 | 0,50663 | 0,60796 | 0,70928 | 0,81061 | 0,91193 |
| 622 | 3,42163 | 4,27704 | 5,13245 | 5,98786 | 6,84326 | 7,69877 |
| 378 | 0,57837 | 0,72296 | 0,86755 | 1,01214 | 1,15674 | 1,30123 |
| 320 | 3,19094 | 3,98867 | 4,78641 | 5,58414 | 6,38188 | 7,17961 |
| 680 | 0,80906 | 1,01133 | 1,21359 | 1,41586 | 1,61812 | 1,82039 |
| 220 | 3,20293 | 4,00366 | 4,80440 | 5,60513 | 6,40586 | 7,20660 |
| 780 | 0,79707 | 0,99634 | 1,19560 | 1,39487 | 1,59414 | 1,79340 |

$ZnO +$

## LII. Zi

1) Zinnoxydu

$SnO$

2) Zinnoxydu

$SnO$

3) Zinnoxyd

$SnO^2$

4) Zinnoxyd

$SnO^2$

5) Zinnoxyd

$SnO^2$

6) Schwefelzinn

$SnS^2$

7) Schwefelzinn

| | 4. | 5. | 6. | 7. | 8. | 9. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 85 | 3,20513 | 4,00641 | 4,80769 | 5,60897 | 6,41026 | 7,21154 |
| 15 | 0,79487 | 0,99359 | 1,19231 | 1,39103 | 1,58974 | 1,78846 |
| 09 | 2,00412 | 2,50515 | 3,00618 | 3,50721 | 4,00824 | 4,50927 |
| | | | | | | |
| 85 | 3,52113 | 4,40141 | 5,28169 | 6,16197 | 7,04226 | 7,92254 |
| 15 | 0,47887 | 0,59859 | 0,71831 | 0,83803 | 0,95774 | 1,07746 |
| 849 | 3,14466 | 3,93082 | 4,71698 | 5,50315 | 6,28931 | 7,07547 |
| 151 | 0,85534 | 1,06918 | 1,28302 | 1,49685 | 1,71069 | 1,92453 |
| 924 | 3,57232 | 4,46540 | 5,35848 | 6,25156 | 7,14464 | 8,03772 |
| 902 | 2,58536 | 3,23170 | 3,87804 | 4,52438 | 5,17072 | 5,81706 |
| 275 | 2,93700 | 3,67125 | 4,40550 | 5,13975 | 5,87400 | 6,60825 |
| 645 | 3,28860 | 4,11075 | 4,93290 | 5,75505 | 6,57720 | 7,39935 |

| Gefunden. | Gesucht. | 1. | 2 |
|---|---|---|---|

## LII. Zinn. Sn.

| Gefunden. | Gesucht. | 1. | 2 |
|---|---|---|---|
| 9) Quecksilberchlorür $2HgCl$ | Zinnoxydul $SnO$ | 0,28084 | 0,56 |
| 10) Quecksilberchlorür $2HgCl$ | Zinnchlorür $SnCl^2$ | 0,39604 | 0,79 |

Bem

Die Reihen 9 und 10 dieser Tafel beziehen sich auf was S. 247. über die Bestimmung des Zinnoxyduls und Zinnchlorürs, wenn diese mit Zinnoxyd und mit Zinnch

## LIII. Zirconium. Zr.

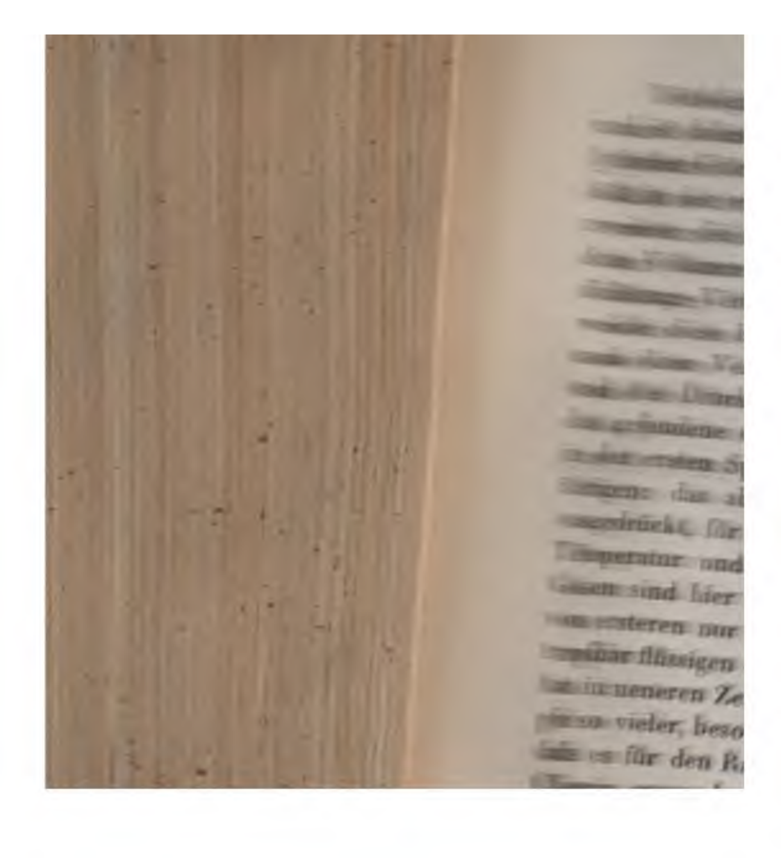
| Gefunden. | Gesucht. | 1. | 2 |
|---|---|---|---|
| 1) Zirconerde $ZrO^3$ | Zirconium $Zr$ | 0,73695 | 1,47 |
| 2) Zirconerde $ZrO^3$ | Sauerstoff $O^3$ | 0,26305 | 0,52 |

| | 4. | 5. | 6. | 7. | 8. | 9. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 2 | 1,12336 | 1,40420 | 1,68504 | 1,96588 | 2,24672 | 2,52756 |
| 2 | 1,58416 | 1,98020 | 2,37624 | 2,77228 | 3,16832 | 3,56436 |

gen.

men vorkommen, gesagt worden ist. Aus einer erhalte-
Menge von Quecksilberchlorür kann man hiernach die
e des Zinnoxyduls und Zinnchlorürs berechnen.

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 86 | 2,94781 | 3,68476 | 4,42171 | 5,15865 | 5,89560 | 6,63255 |
| 14 | 1,05219 | 1,31524 | 1,57829 | 1,84135 | 2,10440 | 2,36745 |



Spalte aufgeführten Körper, einfache wie zusammengesetzte, hat man sich als in den gasförmigen Zustand versetzt zu denken. Was die einfachen unter ihnen betrifft, so sind von denselben bis jetzt nur Arsenik, Brom, Chlor, Jod, Phosphor, Quecksilber, Sauerstoff, Schwefel, Stickstoff und Wasserstoff für sich im gasförmigen Zustande gewägt worden; das specifische Gewicht des Gases vom Antimon, Bor, Chrom, Fluor, Kiesel, Kohle, Selen, Titan und Zinn hat man blofs aus dem ihrer gasigen Verbindungen mit anderen Körpern nach mehr oder weniger triftigen Gründen der Wahrscheinlichkeit festzusetzen gesucht, und es ist also möglich, dafs künftige Untersuchungen hierin noch Manches ändern werden. Auch unter den zusammengesetzten Substanzen befinden sich mehrere, die entweder rein hypothetisch sind, oder die noch nicht für sich dargestellt wurden, oder, wenn dies auch der Fall war, die man wenigstens noch nicht in Gasgestalt versetzt und gewägt hat.

Spalte II. Bestandtheile eines Volums der zusammengesetzten Gase. Diese Bestandtheile sind hier in Raumtheilen angegeben. Alle vor den Symbolen der Elemente stehenden Zahlen bedeuten also Volume oder Maafse, nicht, wie sonst, Atomengewichte.

Die Zusammensetzung einiger Verbindungen, wie sie in dieser Spalte in Volumtheilen angegeben ist, wird man verschieden finden von der, wie man sie gewöhnlich in Atomgewichten angiebt. Der Grund hiervon ist folgender: Bisher glaubte man annehmen zu dürfen, dafs die specifischen Gewichte der elementaren Gase, d. h. die absoluten Gewichte derselben bei Gleichheit des Volums, des Drucks und der Temperatur, proportional seien den Atomgewichten, oder anders ausgedrückt, dafs gleiche Volume der in Gasgestalt versetzten Elemente, bei gleichem Druck und gleicher Temperatur, auch stets eine gleiche Anzahl von Atomen derselben enthalten. In dieser An-

nahme würden sich die Mengen der Atome, welche in irgend zwei Gasvolumen von verschiedener Gröſse enthalten sind, geradezu wie die Gröſse dieser Volume verhalten. So lange man nur das specifische Gewicht der für gewöhnlich gasförmigen Elemente Sauerstoff, Stickstoff, Wasserstoff und Chlor kannte, hatte man keinen Grund, von dieser einfachen Hypothese abzugehen; ja man war sogar berechtigt, dieselbe bei der Bestimmung des Wasserstoffatoms als Richtschnur anzunehmen, und ihr gemäſs, weil der Wasserdampf aus zwei Volumen Wasserstoffgas und einem Volum Sauerstoffgas besteht, auch das Wasser als zusammengesetzt aus zwei Atomen Wasserstoff und einem Atom Sauerstoff zu betrachten, wiewohl man es, nach dem Beispiele der englischen Chemiker, eben so gut als bestehend aus gleicher Atomenzahl von beiden Elementen ansehen könnte, wenn man das Wasserstoffatom doppelt so schwer annähme, als es gewöhnlich geschieht.

Neuere Wägungen einiger nicht permanenten elementaren Gase, von Dumas und Mitscherlich unternommen, haben indeſs gezeigt, daſs jene Hypothese nicht mehr haltbar sei, oder wenigstens, daſs man, um sie aufrecht zu halten, sehr gezwungene Umänderungen mit den Atomengewichten vornehmen müſste. Es hat sich nämlich ergeben, daſs das Schwefelgas 3 Mal, das Phosphor- und Arsenikgas 2 Mal, und das Quecksilbergas $\frac{1}{2}$ Mal so schwer ist, als es die eben erwähnte Hypothese vermuthen lieſs. Wollte man nun beim Schwefel noch jetzt das Atomgewicht als gleich dem Gewichte eines Volums betrachten, so wäre man genöthigt, die Schwefelsäure aus einem Atom Schwefel und neun Atomen Sauerstoff bestehen zu lassen. Dem heutigen Standpunkte der Wissenschaft ist es also angemessener, zwischen dem Atomengewicht der Elemente und ihrem specifischen Gewichte in Gasgestalt einen Unterschied zu machen, also anzunehmen, daſs bei Gleichheit des Vo-

lums, des Drucks und der Temperatur, die elementaren Gase nicht sämmtlich gleichviel Atome enthalten, wie man es für die zusammengesetzten Gase schon immer hat thun müssen. Nimmt man z. B. an, dafs bei 0° C. und 0,76 Meter Barometerstand in einem Cubikcentimeter Sauerstoffgas 100 Sauerstoffatome befindlich sind, so würde man sagen müssen: Unter gleichen Umständen sind in 1 Cubikcentimeter Schwefelgas 300 Schwefelatome, in 1 Cubikcentimeter Phosphor- oder Arsenikgas 200 Phosphor- oder Arsenikatome, und in 1 Cubikcentimeter Quecksilbergas 50 Quecksilberatome. Unterstützt wird diese atomistische Ansicht dadurch, dafs, so weit die bisherige Erfahrung reicht, die beobachteten specifischen Gewichte der elementaren Gase, in Fällen, wo sie nicht mit den aus den Atomengewichten direct berechneten zusammenfallen, wirklich immer sehr nahe ganze Multipla oder Submultipla von ihnen sind.

Dieser letzte Umstand erlaubt auch jetzt noch, die specifischen Gewichte der in Gas verwandelten Elemente aus ihren Atomengewichten abzuleiten, und zwar mit gröfserer Genauigkeit, als sie direct durch Wägungen festzustellen sind, sobald man nur durch Versuche die ganze Zahl ermittelt hat, mit welcher das Atomgewicht zu multipliciren oder dividiren ist. Man findet dadurch zunächst das specifische Gewicht des elementaren Gases gegen das des Sauerstoffgases als Einheit, weil bei den Atomgewichten das des Sauerstoffs als Einheit genommen ist; man braucht es aber nur mit dem specifischen Gewichte des Sauerstoffgases, wie es gegen das zur Einheit angenommene der atmosphärischen Luft bestimmt ist, d. h. mit 1,1026 zu multipliciren, um das des elementaren Gases ebenfalls in Bezug auf dieselbe Einheit zu erhalten. Auf diese Weise sind fast alle in der Tafel enthaltenen specifischen Gewichte der elementaren Gase festgestellt, mit Ausnahme der vom Sauerstoff-, Wasserstoff- und Stickstoffgas, für welche nur die Resultate der sehr genauen

Wägungen von Berzelius und Dulong zu Seite IV. angegeben sind.

Für die Elemente Bor, Chrom, Fluor, Kiesel, Kohle, Titan und Zinn, welche man für sich und nicht im gasförmigen Zustande hat darstellen, und also denn wägen können, sind, in Ermangelung aller anderen Anhaltspunkte, die specifischen Gewichte der Gase einstweilen direct den Atomgewichten proportional gesetzt. Dagegen ist das Antimongas doppelt so schwer angenommen, wie es sich aus dem Atomgewicht ergiebt, weil dies, in Analogie mit dem Arsenikgas, die meiste Wahrscheinlichkeit für sich hat. Andererseits ist das Selengas nur halb so schwer angesetzt, wie es aus dem Atomgewichte hervorgeht, weil damit der Begriff der selenichten Säure die einfachste Zusammensetzung bekommt. Beide Annahmen sind natürlich für jetzt nur Hypothesen.

Aus dieser Spalte ersieht man nun übrigens, wie viel entweder in Wirklichkeit oder der wahrscheinlichen Hypothese nach, ein Volum eines zusammengesetzten Gases an Volumen seiner Bestandtheile enthält; und wenn diese Bestandtheile wiederum zusammengesetzt sind, erfährt man gleichergestalt, wie viele Volume an deren Gasen zur Bildung sowohl dieser Bestandtheile, als auch des aus ihrer Verbindung entstandenen Gases beigetragen haben. So findet man z. B., dafs ein Volum Cyanwasserstoff enthält an näheren Bestandtheilen ein halbes Volum Cyangas und ein halbes Volum Wasserstoffgas, und an entfernteren Bestandtheilen ein halbes Volum Stickstoffgas, ein halbes Volum Kohlengas und ein halbes Volum Wasserstoffgas. Eben so sieht man, dafs ein Volum vom Gase der wasserfreien Schwefelsäure einschliefst entweder $\frac{1}{6}$ Volum Schwefel und $\frac{3}{2}$ Volum Sauerstoff, oder 1 Volum schweflichter Säure und $\frac{1}{2}$ Volum Sauerstoff. Ein ferneres Beispiel liefert das Aethergas; ein Volum desselben besteht entweder aus

2 Volumen Kohlengas, 5 Volumen Wasserstoffgas und $\frac{1}{2}$ Volum Sauerstoffgas, oder aus 2 Volumen Aetherin und 1 Volum Wassergas, oder aus 1 Volum Aethyl und $\frac{1}{2}$ Volum Sauerstoffgas.

Es ist jedoch zu bemerken, dafs bei den Gasen der sogenannten organischen Substanzen, wie Aether, Alkohol u. s. w., die in der Kolumne angegebene binäre Zusammensetzung nur hypothetisch ist, wenn man auch die beiden nach einer solchen Zusammensetzung vorhandenen Stoffe wirklich im gasförmigen Zustande kennt und gewogen hat. Schon bei unorganischen Verbindungen können wir über die Vereinigungsart der Elemente in denselben nur Vermuthungen aufstellen, und dies mufs bei organischen Verbindungen in noch höherem Maafse der Fall sein, als wir diese wohl in die angegebenen Bestandtheile zerfällen, fast nie aber wieder aus denselben zusammensetzen können. Die aufgestellten binären Zusammensetzungen der organischen Gase hat man demnach nur als ein für anderweitige Vergleichungen nützliches Bild anzusehen. Für ihre Richtigkeit spricht nicht, dafs die nach ihnen berechneten specifischen Gewichte mit den beobachteten übereinstimmen; denn es lassen sich unzählige solcher Zusammensetzungen aufstellen, die alle dieselbe Eigenschaft besitzen, und selbst die unmittelbare Zusammensetzung dieser Gase aus ihren Elementen führt immer zu gleichem Resultat. Wenn man z. B. das specifische Gewicht des Kohlengases zwei Mal, das des Wasserstoffgases fünf Mal, und das des Sauerstoffgases ein halbes Mal nimmt, so giebt die Summe dieser Producte das specifische Gewicht des Aethergases eben so gut, wie wenn man zum doppelten specifischen Gewicht des Aetherins oder ölbildenden Gases das einfache des Wassers addirt, oder dem einfachen specifischen Gewicht des Aethyls das halbe des Sauerstoffgases hinzufügt.

Für die atmosphärische Luft, welche nur als

ein Gemenge angesehen werden darf, ist keine Zusammensetzung angegeben. Nach Brunner enthält sie 0,209 Volumen Sauerstoff und 0,791 Vol. Stickstoff, von welchen letzteren, nach Saussure, im Freien durchschnittlich 0,00415 Vol. Kohlensäure abzuziehen sind. Die Zimmerluft, die immer etwas reicher an Kohlensäure ist, als die freie Luft, kann man also im trockenen Zustande ansehen als bestehend aus: 0,209 Volumen Sauerstoffgas, 0,786 Vol. Stickstoffgas und 0,005 Vol. Kohlensäure. Ein solches Gemenge ist es beiläufig, auf dessen specifisches Gewicht die specifischen Gewichte der übrigen Gase bezogen worden sind, da man, wie es scheint, die Luft bei dergleichen Wägungen nie von der Kohlensäure befreit hat. Diese Beimengung hat zwar nur einen geringen Einfluſs auf das specifische Gewicht der Luft, denn wenn man das einer trockenen Luft mit 0,5 Volumprocenten Kohlensäure, wie bisher geschehen, = 1 setzt, wird das der kohlensäurefreien Luft = 0,99737; der Einfluſs wird aber bedeutend, wenn man aus den specifischen Gewichten der Bestandtheile der Luft die Menge derselben berechnen will. — Nimmt man an, die Luft enthalte keine Kohlensäure, so findet man durch eine solche Rechnung als Bestandtheile derselben: 0,18957 Vol. Sauerstoffgas und 0,81043 Vol. Stickstoffgas; nimmt man aber 0,005 Vol. Kohlensäure in der Luft an, so findet man die übrigen 0,995 Vol. bestehend aus: 0,2102 Vol. Sauerstoff und 0,7848 Vol. Stickgas, ein Verhältniſs, das, wie man sieht, sehr nahe mit der Erfahrung übereinstimmt.

Noch verdient gesagt zu werden, weshalb in dieser Spalte sehr häufig da, wo die Volummengen der Bestandtheile eines Volums vom zusammengesetzten Gase Bruchzahlen sind, diese Brüche nicht auf die kleinste Form zurückgeführt, sondern immer mit gleichen Nennern angegeben wurden. Dies geschah aus keinem andern Grunde, als um die Uebersicht der Verhältnisse zu erleichtern. Daraus z. B., daſs beim Phosphorchlorid angegeben ist,

ein Volum desselben enthalte $\frac{1}{6}$ Volum Phosphor und $\frac{10}{6}$ Volum Chlor, ersieht man sogleich auf den ersten Blick, dafs hier Phosphor und Chlor, dem Volume nach, im Verhältnifs wie 1 : 10 stehen, und dafs 1 Vol. Phosphorgas mit 10 Vol. Chlorgas, also 11 Volume Bestandtheile, nach ihrer chemischen Verbindung 6 Vol. Phosphorchloridgas geben. Diese leichte Uebersicht würde aber verloren gegangen sein, wenn man als Zusammensetzung eines Volums Phosphorchloridgases angegeben hätte: $\frac{1}{6}$ Volum Phosphorgas und $\frac{5}{3}$ Vol. Chlorgas, was sonst natürlich eben so richtig gewesen wäre.

Spalte III. Verdichtungsverhältnisse. Diese Spalte enthält ein den zusammengesetzten Gasen eigenthümliches Element, welches zwischen zwei, den Gewichtsverhältnissen ihrer Bestandtheile nach, völlig gleich zusammengesetzten Verbindungen einen wesentlichen Unterschied feststellen kann, nämlich das Verhältnifs des Raumes, den die Bestandtheile eines Gases zusammengenommen vor und nach ihrer Verbindung einnehmen. Dies Verhältnifs ist in der vorliegenden Tafel schlechthin Verdichtungsverhältnifs genannt, weil in der That in den meisten Fällen die Bestandtheile zusammengenommen vor ihrer chemischen Vereinigung einen gröfseren Raum einnehmen als nachher, folglich eine wirkliche Verdichtung statt findet. Es kommen indefs auch Fälle vor, wo die Bestandtheile zusammengenommen vor ihrer Verbindung einen kleineren Raum erfüllen als nachher, wo also eine Verdünnung statt findet. Mit Gewifsheit hat die Erfahrung bisher erst einen solchen Fall, den beim Gase des Zinnobers, kennen gelehrt, wo eine Ausdehnung im Verhältnifs wie 7 : 9 statt findet. Ist das für das Kohlengas hypothetisch angenommene specifische Gewicht richtig, so würde eine ähnliche Verdünnung auch bei dew Schwefelkohlenstoff statt finden. Es verdient bemerkt zu werden, dafs bei den festen Verbindungen, bei denen sich auch, wiewohl

viel geringere Volumveränderungen in der Summe der Bestandtheile vor und nach ihrer Vereinigung darbieten, auch dergleichen Verdünnungen vorkommen; nach Boullay, z. B. beim Quecksilberjodür, Quecksilberjodid und Bleijodid. Die Erscheinungen sind hier aber verwickelter, da sie mit der Krystallform der Bestandtheile und ihrer Verbindung im Zusammenhange stehen.

Die angegebenen Verdichtungs-Verhältnisse beziehen sich, wie auch schon gesagt, immer nur auf die Bestandtheile zusammengenommen, nicht auf dieselben einzeln betrachtet. Die Summe der Bestandtheile wird, mit Ausnahme der beiden eben angeführten Fälle, immer verdichtet, die einzelnen Bestandtheile aber können dabei entweder verdichtet werden oder unverdichtet bleiben, oder verdünnt werden. Beim Gase der wasserfreien Schwefelsäure haben die Bestandtheile zusammengenommen eine Verdichtung im Verhältnifs wie 10 : 6 erlitten, das Sauerstoffgas aber ist nur im Verhältnifs wie 9 : 6 verdichtet, das Schwefelgas hingegen im Verhältnifs wie 1 : 6 verdünnt worden; beim Schwefelwasserstoffgas hat das Schwefelgas dieselbe Verdünnung erlitten, das Wasserstoffgas aber ist unverdichtet geblieben. Bei den Gasen, deren binäre Bestandtheile wiederum zusammengesetzt sind, wie z. B. beim Aether und Alkohol, bezieht sich das angegebene Verdichtungs-Verhältnifs nicht auf die entfernten, sondern auf die näheren Bestandtheile, und zwar auch hier auf ihre Summe. Je nach der binären Zusammensetzung, die man für ein solches Gas aufgestellt hat, ist auch die Verdichtung verschieden. Betrachtet man das Alkoholgas als bestehend aus Aetherin und Wassergas, so ist das Verdichtungs-Verhältnifs 2 : 1; sieht man es aber als zusammengesetzt aus Aether und Wasser an, so ist das Verdichtungs-Verhältnifs 1 : 1, oder es hat bei dem Acte der Verbindung keine Verdichtung statt gefunden. Will man blofs die Verdichtungen oder Ver-

dünnungen der Elemente des Alkoholgases in Betracht ziehen, so hat man $C^1 H^3 O^{\frac{1}{2}}$, und daraus geht hervor, dafs das Kohlengas unverdichtet geblieben, das Wasserstoffgas drei Mal verdichtet, und das Sauerstoffgas zwei Mal verdünnt worden ist.

Schon vorhin wurde bemerkt, dafs der Verdichtungsgrad der Bestandtheile einen Unterschied zwischen zwei zusammengesetzten Gasen feststellen könne, die sonst in der Natur und dem Mengenverhältnifs ihrer Bestandtheile nicht verschieden sind. Ein solches Beispiel bietet das Aetherin oder ölbildende Gas und das Gas von Faraday's Quadricarburet dar. Beide bestehen in dem Verhältnisse 1 : 2 aus Kohlengas und Wasserstoffgas, allein das Quadricarburet schliefst von diesen beiden elementaren Gasen ein doppelt so grofses Volum ein, als das ölbildende Gas, und daher ist beim ersteren das Verdichtungs-Verhältnifs, wie immer auf die Summe der Bestandtheile bezogen, auch doppelt so grofs, als beim letzteren Gase. Ein Volum ölbildendes Gas erfordert daher zu seiner vollständigen Verbrennung 3 Volume Sauerstoffgas; ein Volum vom Gase des Quadricarburets dagegen 6 Volume Sauerstoffgas.

Aus den Spalten II. und III. lassen sich viele lehrreiche Umstände leicht übersehen. So z. B. sieht man, dafs das Sauerstoffgas, wenn es durch Aufnahme von Kohle in Kohlensäure übergeht, sein Volum nicht verändert; dafs es aber, wenn es durch Aufnahme von der doppelten Menge Kohle in Kohlenoxydgas verwandelt wird, sein Volum verdoppelt; ferner, dafs, wenn man aus Schwefelwasserstoffgas den Schwefel durch Erhitzung mit einem Metalle fortnimmt, ein eben so grofses Volum Wasserstoffgas zurückbleibt; dafs dagegen, wenn man Chlorwasserstoffgas über ein Metall hinwegstreichen läfst, nur ein halb so grofses Volum Wasserstoffgas frei wird; dafs andererseits, wenn man aus 1 Vol. Phosphorwasserstoffgas den Phosphor fortnimmt, $1\frac{1}{2}$ Vol. Wasserstoffgas zu-

rückbleiben. Eben so ist ersichtlich, dafs man 3 Vol. Sauerstoffgas zur vollständigen Verbrennung von 1 Vol. ölbildenden Gases nöthig hat, weil in diesem Gase 1 Volum Kohlengas und 2 Volume Wasserstoffgas vorhanden sind, und das erstere 2 Vol., und die letzteren 1 Volum Sauerstoffgas zu ihrer Umwandlung in Kohlensäure und Wasser erfordern. Zur vollständigen Verbrennung von 1 Volum Kohlenoxyd ist aus einem ähnlichen Grunde $\frac{1}{2}$ Vol. Sauerstoffgas nöthig. Endlich ist in der dritten Spalte noch bei den Gasen der einfachen Substanzen angegeben, wie viel Atome sich relativ in einem Volum befinden; dafs z. B. im Gase des Antimons und Arseniks zwei Atome, in dem des Quecksilbers und Selens dagegen nur ein halbes Atom enthalten ist.

Spalte IV. Beobachtetes specifisches Gewicht. — Die Zahlen dieser Spalte sind die Resultate der zuverlässigsten Wägungen. Aus den Lücken in dieser Spalte ersieht man, von welchen Gasen das specifische Gewicht ein hypothetisches ist.

Spalte V. Berechnetes specifisches Gewicht. Alle in dieser Spalte angeführten specifischen Gewichte, mit Ausnahme der vom Sauerstoff-, Wasserstoff- und Stickstoffgas, sind auf angegebene Weise aus den Atomengewichten hergeleitet, und beziehen sich auf das specifische Gewicht der atmosphärischen Luft. Wollte man sie auf das specifische Gewicht des Sauerstoffgases beziehen, so müfste man alle Zahlen durch dieses Gewicht dividiren.

Spalte VI. bis XIV. Absolutes Gewicht der Gase. Da das französische Maafs- und Gewichtssystem anerkannte Vorzüge hat, und die Fundamentalwägungen bereits in diesem System angegeben sind, so wurde dasselbe auch hier zum Grunde gelegt. Die erste dieser neun Spalten enthält das in Grammen ausgedrückte Gewicht von einem Liter oder von 1000 Cubikcentimetern eines jeden Gases, wenn es sich unter dem Drucke von

einer 0,76 Meter hohen Quecksilbersäule (dem mittleren Druck der Atmosphäre an Orten, die wenig über dem Meere liegen) und bei der Temperatur 0° C. befindet. Bei dieser Temperatur können nun zwar die sogenannten Dämpfe, welche bei weitem die Mehrzahl der in der Tafel aufgeführten Gase ausmachen, nicht den eben genannten Druck ertragen, ohne nicht in den tropfbaren oder festen Zustand zurückzukehren, und es sind demnach die Gewichtsangaben derselben in dieser Spalte ideelle Zahlen. Mittelst des Mariotte'schen Gesetzes und des von Gay-Lussac und Rudberg für die Wärmeausdehnung der Gase aufgefundenen Gesetzes läſst sich indeſs leicht aus diesen Zahlen das Gewicht jener Gase für Temperaturen finden, bei welchen sie dem Druck der Atmosphäre, oder überhaupt irgend einem anderen Druck, wirklich das Gleichgewicht halten. Will man z. B. das Gewicht von 1000 Cubikcentimetern eines Wasserdampfs erfahren, der für sich bei 100° C. dem Druck einer 0,76 Meter hohen Quecksilbersäule das Gleichgewicht hält, so braucht man nur das in der Spalte angegebene Gewicht von 0,80556 Grammen durch 1,365 (der Vergröſserung eines jeden Gasvolums von 0° bis 100° C.) zu dividiren. Ueberhaupt wenn die Temperatur nicht Null, sondern eine beliebige $t$, und der Druck nicht 0,76 Meter, sondern ein beliebiger, von $p$ Metern ist, erfährt man das Gewicht von 1000 Cubikcentimetern eines Gases, wenn man das bei 0° C. und 0,76 Meter dividirt durch $1 + 0,0365 . t$ und multiplicirt durch $\frac{p}{0,76}$. Die in der Spalte VI. enthaltenen Gewichte von 1000 Cubikcentimetern Gas bei 0° und 0,76 Meter sind übrigens Multiplicationen der in der Spalte V. enthaltenen specifischen Gewichte, durch das Gewicht einer gleichen Volumenmenge trockener atmosphärischer Luft unter denselben Umständen, ein Gewicht, welches nach Biot's Wägungen 1,299075 Grm.

Den Gebrauch dieser letzten Spalten wird man am besten aus einem Beispiele ersehen. Gesetzt man habe, wie Liebig und Wöhler (Poggendorff's Annalen, Bd. XX. S. 399.), Cyanäther mit Kupferoxyd verbrannt, und dabei, nach Reduction auf 0° C. und 0,76 Meter Barometerstand, 120 Cubikcentimeter eines Gases erhalten, das, durch Kalihydrat zerlegt, sich aus 4 Vol. Kohlensäure und 1 Vol. Stickstoffgas zusammengesetzt erweist. Die Frage ist nun: Wie viel Cyan und wie viel Kohlenstoff noch aufserdem im Cyanäther vorhanden sind. Aus Spalte II. ersieht man, dafs in 1 Vol. Kohlensäure enthalten ist $\frac{1}{2}$ Vol. Kohle, und in 1 Vol. Cyan enthalten sind 1 Vol. Stickstoffgas und 1 Vol. Kohle. Die gefundenen 24 Cubikcentimeter Stickgas entsprechen also 24 Cubikcentimeter Cyan, und nach Spalte VII. und IX. wiegen diese: 0,056706 Grm. In 24 Cubikcentimetern Cyan befinden sich ferner 24 Cubikcentimeter Kohle, welche 48 Cubikcentimetern Kohlensäure entsprechen; diese von den gesammten 96 Cubikcentimetern der gefundenen Kohlensäure abgezogen, bleiben 48 Cubikcentimeter übrig, also 24 Cubikcentimeter für die nicht mit dem Stickstoff verbunden gewesene Kohle. Das Gewicht dieser 24 Cubikcentimeter Kohle, aus Spalte VII. und IX. genommen, ist: 0,0262764 Grm.

Bekanntlich kann der Cyanäther angesehen werden als bestehend entweder aus Cyanursäure und Alkohol, oder aus Cyanursäure, Aether und Wasser. Man kann also fragen: Wie viel Alkohol oder Aether jene 24 Cubikcentimeter Kohle andeuten. Aus Spalte II. ersieht man, daß 1 Vol. Alkoholdampf enthält: 1 Vol. Kohlengas, und 1 Vol. Aetherdampf enthält: 2 Vol. Kohlengas. — 24 Cubikcentimeter Kohlengas entsprechen also 24 Cubikcentimetern Alkoholdampf, und das Gewicht des letzteren, aus Spalte VII. und XI. genommen, ist: 0,04990008 Grm. — 24 Cubikcentimeter Kohlengas entsprechen ferner 12 Cubikcentimetern Aetherdampf, und diese wiegen, wie sich ebenfalls aus den genannten Spalten ergiebt, 0,04023336 Grm.

Dergleichen Herleitungen der Gewichtsmengen aus den Volumen setzen voraus, dafs die Gase trocken sind, denn die Tafel giebt natürlich nur das Gewicht der trocknen Gase an. Indefs läfst sich auch aus feuchten Gasen das Gewicht derselben mittelst dieser Tafel finden, nur mufs man dieselben dann durch Hinzufügung eines kleinen Ueberschusses von Wasser auf den Punkt der höchsten Feuchtigkeit bringen, und zugleich die Temperatur nebst den Druck, welchem sie ausgesetzt sind, nach der S. 653. gegebenen Anwendung genau beobachten. Aus der Tafel S. 664. findet man darauf, welchem Theile dieses Drucks der Wasserdampf vermöge seiner Spannkraft bei der beobachteten Temperatur das Gleichgewicht hält, und wenn man diesen Drucktheil von dem gesammten Druck abzieht, bekommt man den Druck, welchen das trockne Gas erleidet. Dann findet sich das Gewicht des trocknen Gases sehr leicht auf die S. 877. angegebene Weise. Hätte man z. B. 90 Cubikcentimeter vollkommen feuchte Kohlensäure bei 20° C. und unter einem Druck von 757,31 Millimetern, so findet man zunächst aus der Tafel S. 664., dafs 17,3 Millimeter auf Rechnung der Spannkraft des Wasserdampfs kommen. Die trockne Kohlensäure steht demnach unter dem Druck von 740 Millimetern Quecksilber. Das Gewicht von 90 Cubikcentimetern Kohlensäure, wie es die folgende Tafel giebt, nämlich 0,17818 mufs also mit 740 multiplicirt und mit 760 dividirt werden. Da sie aber auch die Temperatur 20° C. hat, so mufs man das so erhaltene Gewicht nach Tafel S. 654. überdiefs durch $(1 + 0{,}0365 \,.\, 20)$ dividiren. Dadurch findet man dann das Gewicht der 90 Cubikcentimeter bei 20° und 740 Millimeter Barometerstand gleich 0,16139 Grm. Besser ist es aber immer, die Gase zu trocknen, weil das Wasser stets etwas von ihnen absorbirt, und wenn sie leicht löslich sind, die Spannkraft des Dampfs der Lösung nicht mehr der des reinen Wasserdampfs gleich ist.

| Namen der Gase. | Bestandtheile eines Volums der zusammengesetzten Gase. Volume. | Verdichtungsverhältnisse. | Specifisches Gewich[t] | |
|---|---|---|---|---|
| | | | Beobacht. | Berechn[et] |
| Aether . . . . . . | $C^2 H^5 O\frac{1}{2}$ | 15 : 2 | 2,586 | 2,5808 |
| Aetherinhydrat . | $2CH^2+HO\frac{1}{2}$ | 3 : 1 | | |
| Aethyloxyd . . . | $C^2H^5+O\frac{1}{2}$ | 3 : 2 | | |
| Aetherin (ölbildendes Gas) . . . | $CH^2$ | 3 : 1 | 0,9852 | 0,9803 |
| Alkohol . . . . . . | $CH^3 O\frac{1}{2}$ | 9 : 2 | 1,6133 | 1,6004 |
| Aetherhydrat . . | $\frac{1}{2}C^2H^5O\frac{1}{2}+\frac{1}{2}HO\frac{1}{2}$ | 1 : 1 | | |
| Ammoniak . . . . | $\frac{1}{2}N+\frac{3}{2}H$ | 2 : 1 | 0,5967 | 0,5912 |
| Antimon . . . . . . | Sb | 2 | | 17,7838 |
| Antimonchlorür . . | $\frac{1}{4}Sb+\frac{6}{4}Cl$ | 7 : 4 | 7,8 | 8,1064 |
| Antimonwasserstoff | $\frac{1}{4}Sb+\frac{6}{4}H$ | 7 : 4 | | 4,5491 |
| Arsenik . . . . . . | As | 2 | 10,65 | 10,3653 |
| Arsenikchlorür . . | $\frac{1}{4}As+\frac{6}{4}Cl$ | 7 : 4 | 6,3006 | 6,2518 |
| Arsenichte Säure . | $As+3O$ | 3 : 1 | 13,85 | 13,6731 |
| Arsenikjodür . . . | $\frac{1}{4}As+\frac{6}{4}J$ | 7 : 4 | 16,1 | 15,6430 |
| Arsenikwasserstoff | $\frac{1}{4}As+\frac{6}{4}H$ | 7 : 4 | 2,695 | 2,6945 |
| Atmosphärisch. Luft | | | 1,000 | 1,0000 |
| Bor . . . . . . . . | B | 1 | | 1,5993 |
| Borchlorid . . . . | $\frac{1}{4}B+\frac{6}{4}Cl$ | 7 : 4 | 3,942 | 4,0353 |
| Borfluorid . . . . . | $\frac{1}{4}B+\frac{6}{4}F$ | 7 : 4 | 2,3124 | 2,3082 |
| Brom . . . . . . . | Br | 1 | 5,54 | 5,3933 |
| Bromwasserstoff . | $\frac{1}{2}Br+\frac{1}{2}H$ | 1 : 1 | | 2,7310 |
| Chlor . . . . . . . | Cl | 1 | 2,47 | 2,4403 |
| Chlorwasserstoff . | $\frac{1}{2}Cl+\frac{1}{2}H$ | 1 : 1 | 1,2474 | 1,2545 |
| Chrom . . . . . . . | Cr | 1 | | 3,8791 |
| Chromoxychlorid . | $Cr\frac{1}{2}OCl$ | 5 : 2 | 5,9 | 5,4825 |
| Cyan . . . . . . . | $C+N$ | 2 : 1 | 1,8064 | 1,8187 |
| Cyanwasserstoff . . | $\frac{1}{2}CN+\frac{1}{2}H$ | 1 : 1 | 0,9476 | 0,9437 |

t in Grammen, bei 0° C. und 0,76 Meter Barometerstand von Cubikcentimetern:

| )00. | 4000. | 5000. | 6000. | 7000. | 8000. | 9000. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| )5828 | 13,41104 | 16,76380 | 20,11656 | 23,46932 | 26,82208 | 30,17484 |
| 82080 | 5,09440 | 6,36800 | 7,64160 | 8,91520 | 10,18880 | 11,46240 |
| 23748 | 8,31664 | 10,39580 | 12,47496 | 14,55412 | 16,63328 | 18,71244 |
| 30403 | 3,07204 | 3,84005 | 4,60806 | 5,37607 | 6,14408 | 6,91209 |
| 30780 | 92,41040 | 115,51300 | 138,61560 | 161,71820 | 184,82080 | 207,92340 |
| 59270 | 42,12360 | 52,65450 | 63,18540 | 73,71630 | 84,24720 | 94,77810 |
| 72916 | 23,63888 | 29,54860 | 35,45832 | 41,36804 | 47,27776 | 53,18748 |
| 39614 | 53,86152 | 67,32690 | 80,79228 | 94,25766 | 107,72304 | 121,18842 |
| 36483 | 32,48644 | 40,60805 | 48,72966 | 56,85127 | 64,97288 | 73,09449 |
| 28741 | 71,04988 | 88,81235 | 106,57482 | 124,33729 | 142,09976 | 159,86223 |
| ,96432 | 81,28576 | 101,60720 | 121,92864 | 142,25008 | 162,57152 | 182,89296 |
| ,50123 | 14,00164 | 17,50205 | 21,00246 | 24,50287 | 28,00328 | 31,50369 |
| ,897225 | 5,196300 | 6,495375 | 7,794450 | 9,093525 | 10,392600 | 11,691675 |
| ,84328 | 7,79104 | 9,73880 | 11,68656 | 13,63432 | 15,58208 | 17,52984 |
| ,72660 | 20,96880 | 26,21100 | 31,45320 | 36,69540 | 41,93760 | 47,17980 |
| ,99574 | 11,99432 | 14,99290 | 17,99148 | 20,99006 | 23,98864 | 26,98722 |
| ,01917 | 28,02556 | 35,03195 | 42,03834 | 49,04473 | 56,05112 | 63,05751 |
| ,64364 | 14,19152 | 17,73940 | 21,28728 | 24,83516 | 28,38304 | 31,93092 |
| ,51051 | 12,68068 | 15,85085 | 19,02102 | 22,19119 | 25,36136 | 28,53153 |
| ,88931 | 6,51908 | 8,14885 | 9,77862 | 11,40839 | 13,03816 | 14,66793 |
| ,11796 | 20,15728 | 25,19660 | 30,23592 | 35,27524 | 40,31456 | 45,35388 |
| ,36657 | 28,48876 | 35,61095 | 42,73314 | 49,85533 | 56,97752 | 64,09971 |
| ,08825 | 9,45100 | 11,81375 | 14,17650 | 16,53925 | 18,90200 | 21,26475 |
| ,67818 | 4,90424 | 6,13030 | 7,35636 | 8,58242 | 9,80848 | 11,03454 |

Kieselchlorid . . .

Kieselfluorid . . .
Kohle . . . . . . . .
Kohlenoxyd . . . .
Kohlensäure . . .
Phosgengas . . . .

Phosphor . . . . .
Phosphorchlorid . .
Phosphorchlorür .
Phosphorwasserstoff (beide Arten)
Quadrihydrocarburet . . . . . . .

Quecksilber . . . .
Quecksilberbromid
Quecksilberbromür
Quecksilberchlorid

Gewicht in Grammen, bei 0° C. und 0,76 Meter Barometerstand von Cubikcentimetern:

| . | 3000. | 4000. | 5000. | 6000. | 7000. | 8000. | 9000. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 6 | 5,02329 | 6,69772 | 8,37215 | 10,04658 | 11,72101 | 13,39544 | 15,06987 |
| 0 | 2,64570 | 3,52760 | 4,40950 | 5,29140 | 6,17330 | 7,05520 | 7,93710 |
| 0 | 33,91020 | 45,21360 | 56,51700 | 67,82040 | 79,12380 | 90,42720 | 101,73060 |
| 8 | 17,08917 | 22,78556 | 28,48195 | 34,17834 | 39,87473 | 45,57112 | 51,26751 |
| 6 | 3,97449 | 5,29932 | 6,62415 | 7,94898 | 9,27381 | 10,59864 | 11,92347 |
| 4 | 22,99551 | 30,66068 | 38,32585 | 45,99102 | 53,65619 | 61,32136 | 68,98653 |
| 8 | 14,02107 | 18,69476 | 23,36845 | 28,04214 | 32,71583 | 37,38952 | 42,06321 |
| 0 | 3,28455 | 4,37940 | 5,47425 | 6,56910 | 7,66395 | 8,75880 | 9,85365 |
| 0 | 3,79080 | 5,05440 | 6,31800 | 7,58160 | 8,84520 | 10,10880 | 11,37240 |
| 6 | 5,93934 | 7,91912 | 9,89890 | 11,87868 | 13,85846 | 15,83824 | 17,81802 |
| 4 | 13,30131 | 17,73508 | 22,16885 | 26,60262 | 31,03639 | 35,47016 | 39,90393 |
| 0 | 16,85790 | 22,47720 | 28,09650 | 33,71580 | 39,33510 | 44,95440 | 50,57370 |
| 2 | 18,66048 | 24,88064 | 31,10080 | 37,32096 | 43,54112 | 49,76128 | 55,98144 |
| 4 | 18,48021 | 24,64028 | 30,80035 | 36,96042 | 43,12049 | 49,28056 | 55,44063 |
| 8 | 4,61667 | 6,15556 | 7,69445 | 9,23334 | 10,77223 | 12,31112 | 13,85001 |
| 4 | 7,64166 | 10,18888 | 12,73610 | 15,28332 | 17,83054 | 20,37776 | 22,92498 |
| 4 | 27,19671 | 36,26228 | 45,32785 | 54,39342 | 63,45899 | 72,52456 | 81,59013 |
| 2 | 48,21588 | 64,28784 | 80,35980 | 96,43176 | 112,50372 | 128,57568 | 144,64764 |
| 2 | 37,70628 | 50,27504 | 62,84380 | 75,41256 | 87,98132 | 100,55008 | 113,11884 |
| 8 | 36,70722 | 48,94296 | 61,17870 | 73,41444 | 85,65018 | 97,88592 | 110,12166 |
| 0 | 31,95195 | 42,60260 | 53,25325 | 63,90390 | 74,55455 | 85,20520 | 95,85585 |
| 4 | 61,10691 | 81,47588 | 101,84485 | 122,21382 | 142,58279 | 162,95176 | 183,32073 |
| 6 | 21,01254 | 28,01672 | 35,02090 | 42,02508 | 49,02926 | 56,03344 | 63,03762 |
| 2 | 4,29708 | 5,72944 | 7,16180 | 8,59416 | 10,02652 | 11,45888 | 12,89124 |
| 6 | 25,93269 | 34,57692 | 43,22115 | 51,86538 | 60,50961 | 69,15384 | 77,79807 |

| Namen der Gase. | Bestandtheile eines Volums der zusammengesetzten Gase. Volume. | Verdichtungsverhältnisse. | Specifisches Gewicht | |
|---|---|---|---|---|
| | | | Beobacht. | Berechne[t] |
| Schwefelchlorür . . | $\frac{1}{3}S + Cl$ | 4 : 3 | 4,70 | 4,6583 |
| Schwefelkohlenstoff | $\frac{2}{6}S + \frac{1}{2}C$ | 5 : 6 | 2,6447 | 2,6394 |
| Schweflichte Säure | $\frac{1}{6}S + O$ | 7 : 6 | 2,247 | 2,2116 |
| Schwefelsäure . . . | $\frac{1}{6}S + \frac{3}{2}O$ | 10 : 6 | 3,01 | 2,7629 |
| | $S\frac{1}{6}O + \frac{1}{2}O$ | 3 : 2 | | |
| Schwefelwasserstoff | $\frac{1}{6}S + H$ | 7 : 6 | 1,1912 | 1,1778 |
| | | | | |
| Selen . . . . . . . | Se | $\frac{1}{2}$ | | 2,7266 |
| Selenichte Säure . | Se + O | 2 : 1 | 4,03 | 3,8292 |
| Stickstoff . . . . . | N | 1 | 0,976 | |
| Stickstoffoxyd . . . | $\frac{1}{2}N + \frac{1}{2}O$ | 1 : 1 | 1,03880 | 1,0393 |
| Stickstoffoxydul . . | $\frac{1}{2}N + O$ | 3 : 2 | 1,5204 | 1,5273 |
| | | | | |
| Sumpfgas . . . . . | $\frac{1}{2}C + 2H$ | 5 : 2 | 0,556 | 0,5590 |
| Titan . . . . . . . | Ti | 1 | | 3,3484 |
| Titanchlorid . . . . | $\frac{1}{2}Ti + 2Cl$ | 5 : 2 | 6,836 | 6,5548 |
| Wasser . . . . . . | $H + \frac{1}{2}O$ | 3 : 2 | 0,6235 | 0,6201 |
| Wasserstoff . . . . | H | 1 | 0,0688 | 0,0688 |
| | | | | |
| Zinn . . . . . . . . | Sn | 1 | | 8,107 |
| Zinnchlorid . . . . | $\frac{1}{2}Sn + 2Cl$ | 5 : 2 | 9,1997 | 8,934 |

# Zusätze.

## Zu Seite 17.

Smith (*Philosophical Magazine March.* 1836.) hat eine Trennungsmethode der Baryterde von der Strontianerde angegeben, welche sich auf der verschiedenen Löslichkeit der chromsauren Salze beider Erden gründet. Man setzt zu der neutralen Auflösung beider Erden, nachdem sie mit vielem Wasser verdünnt worden ist, eine Auflösung von neutralem chromsauren Kali, und filtrirt nach einiger Zeit den Niederschlag von chromsaurer Baryterde ab, ohne vorher das Ganze erwärmt zu haben. Es ist schwer aus der abfiltrirten Flüssigkeit die Strontianerde mit Genauigkeit zu bestimmen, weshalb wohl die Methode von Berzelius den Vorzug verdient.

## Zu Seite 47.

Statt des zweifach kohlensauren Kali's kann auch zweifach kohlensaures Natron zur Trennung der Thonerde von der Talkerde angewandt werden; nicht aber kohlensaures Ammoniak, selbst wenn dasselbe auch einen Ueberschufs von Kohlensäure enthält.

## Zu Seite 49.

Es ist nothwendig, bei der Trennung der Thonerde von der Kalkerde vermittelst Ammoniak, dieses vorher zu prüfen, ob es ganz frei von kohlensaurem Ammoniak sei. Man vermischt es zu dem Ende in einem Glase, das gut verkorkt werden kann, mit einer Auflösung von

Chlorcalcium oder Chlorbaryum, und sieht, ob nach einiger Zeit die Flüssigkeit klar geblieben ist, oder in derselben sich eine geringe Trübung von kohlensaurer Kalk- oder Baryterde erzeugt hat.

Zu Seite 65.

Um in einem Mangansuperoxyde zu bestimmen, wie grofs die Menge desselben, und die Menge der fremden Substanzen darin sei, hat man mehrere Methoden. Es ist indessen nothwendig, dafs man zuerst den käuflichen zu untersuchenden Braunstein im fein gepulverten Zustande mit verdünnter Salpetersäure behandelt, um die mit ihm gemengten kohlensauren Erden aufzulösen. Für einen technischen Zweck mufs das Gewicht derselben bestimmt werden; es geschieht dies am besten, wenn man eine gewogene Menge des Braunsteins nach der Behandlung mit der verdünnten Säure, wenn dieselbe nach längerer Digestion nichts mehr aufgelöst hat, wieder trocknet, bis er nichts an Gewicht verliert, und sodann wieder wiegt; der Gewichtsunterschied besteht in aufgelösten kohlensauren Erden.

Die einfachste und zweckmäfsigste Methode der Untersuchung ist folgende: Eine gewogene Menge des gereinigten und wohl getrockneten Braunsteins wird in eine kleine gewogene Retorte gethan, die mit einer gewogenen Röhre von Chlorcalcium verbunden ist. Man wendet dazu einen Apparat an, wie er S. 510. abgebildet ist, doch ist es nicht nothwendig, die kleine Vorlage *b.* anzubringen, sondern man leitet die Spitze der Retorte unmittelbar in die Chlorcalciumröhre. Nach dem Glühen zeigt die Gewichtszunahme der Chlorcalciumröhre die Menge des entwichenen Wassers (von Manganoxydhydrat herrührend, womit gewöhnlich das Superoxyd verunreinigt ist), und der Gewichtsverlust der Retorte die des Wassers und des entwichenen Sauerstoffs an. Durch's

Glühen in der Retorte ist es indessen nicht möglich, das Superoxyd des Mangans vollständig in Oxydul-Oxyd zu verwandeln. Man schüttet deshalb das in der Retorte erhitzte Oxyd in einen kleinen Platintiegel, und glüht es so lange, bis es nach wiederholten Wägungen keinen Gewichtsverlust zeigt und sich vollständig in Oxyd-Oxydul verwandelt hat. Will man das Glühen über der Lampe mit doppeltem Luftzuge bewirken, so muſs man nur mit kleinen Mengen arbeiten, und es gehört ein recht anhaltendes Glühen dazu, um die Verwandlung vollständig zu bewirken (S. 65.). Bei gröſseren Mengen glüht man das Oxyd durch Kohlenfeuer. 100 Theile vom entwichenen Sauerstoff entsprechen 818,85 Theilen reinen Superoxyds; man sieht, daſs bei diesem Versuche groſse Genauigkeit beobachtet werden muſs, weil eine kleine Menge Sauerstoff einer groſsen Menge von Superoxyd entspricht. 100 Theile vom entwichenen Wasser entsprechen 981,76 Theilen Manganoxydhydrat.

## Zu Seite 89.

Es versteht sich von selbst, daſs wenn die Quantität des Eisenoxyds gegen die der Talkerde nicht zu gering ist, man unmittelbar die Auflösung beider Basen mit Ammoniak sättigt, und das Eisenoxyd als bernsteinsaures Eisenoxyd durch bernsteinsaures Alkali fällt. Die S. 89. angegebene Methode bezieht sich nur auf den Fall, wenn die Menge der Talkerde sehr bedeutend, und die des Eisenoxyds sehr gering ist.

## Zu Seite 91.

Es ist besser die kleinen Mengen der Talkerde und des Manganoxyduls, deren Auflösung vom bernsteinsaurem Eisenoxyd abfiltrirt wird, für sich zu fällen, und sie nicht mit der Auflösung zu vermischen, welche von der oxalsauren Kalkerde getrennt worden ist, im Fall in letz-

terer Flüssigkeit noch Alkali zugegen ist. Die kleinen Mengen der Talkerde und des Manganoxyduls, die gemeinschaftlich mit dem Eisenoxyde von der Thonerde durch Kali getrennt worden sind, können etwas von letzterem enthalten.

## Zu Seite 119.

Um die Zusammensetzung des Kobaltsuperoxyds auszumitteln, bediente sich Winkelblech (Annalen der Pharmacie, Bd. XIII. S. 255.) der Oxalsäure, deren Anwendung bei der Analyse der Superoxyde überhaupt entschieden den Vorzug verdient. Es wird dadurch, unter Kohlensäuregasentwickelung, in oxalsaures Kobaltoxyd verwandelt, das sehr wenig hygroscopisch ist. Es ist hierbei nöthig, dafs das Superoxyd zu einem sehr feinen Pulver gebracht wird (das oxalsaure Kobaltoxyd enthält 2 Atome Wasser und 40,9 Procent Kobaltoxyd).

Da, nach den Untersuchungen von Winkelblech, das Kobaltsuperoxyd in der Zusammensetzung und in mehreren Eigenschaften dem Manganoxyd und Eisenoxyd analog ist, so ist es zweckmäfsig, dasselbe: Kobaltoxyd, und das, was bisher Kobaltoxyd genannt wurde: Kobaltoxydul, zu nennen, was indessen nicht mehr in diesem Handbuche geschehen konnte.

## Zu Seite 121.

Um Kobaltoxyd vom Eisenoxyd zu trennen, giebt Scheerer (Poggendorff's Annal., Bd. XLII. S. 104.) eine Methode an, welche sich vorzüglich darauf gründet, dafs die Eisenoxydsalze, wenn sie neutral oder basisch sind, durch's Kochen aus ihren Auflösungen gefällt werden, und welche im Wesentlichen schon Herschel benutzt hat (S. 415.). Sie ist folgende: Beide Oxyde müssen entweder in Schwefelsäure, oder in Chlorwasserstoffsäure, oder in einer Mischung von beiden aufgelöst sein;

die Gegenwart der Salpetersäure mufs dagegen vermieden werden. Man fügt darauf, unter fleifsigem Umrühren, so lange eine Auflösung von Kalihydrat hinzu, bis dies ein blaues Lackmuspapier nur höchst schwach sauer reagirt. Um diesen Punkt nicht zu überschreiten, mufs man zuletzt eine verdünnte Kaliauflösung anwenden. Sollte man gleichwohl zu viel Kali hinzugefügt haben, so dafs sich keine saure Reaction mehr zeigt, so setzt man wieder so viel von der Säure zu, bis sich nach einigem Umrühren die schwach saure Reaction wieder zeigt, nicht aber so viel, dafs der ganze Niederschlag sich wieder auflöst.

Bei dieser theilweisen Sättigung wird das Eisenoxyd als basisches Salz gefällt. Die schwach saure Reaction dient dabei als Zeichen, dafs noch nicht alles Eisenoxyd gefällt worden ist, indem das neutrale schwefelsaure Kobaltoxyd und das Kobaltchlorid keine Einwirkung auf Lackmuspapier ausüben. Ist die Sättigung bis zu dem erwähnten Grade gebracht worden, so enthält die Auflösung nur einen kleinen Theil des Eisenoxyds, während noch keine Spur von Kobaltoxyd gefällt ist. Man verdünnt darauf die Auflösung mit Wasser, und bringt sie mit dem schon entstandenen Niederschlage zum Kochen. Das Kochen braucht nicht lange fortgesetzt zu werden, da beim Eintreten des Kochpunkts die letzten Mengen des Eisenoxyds als basisches Salz gefällt werden. Man filtrirt die heifse Auflösung und wäscht das basische Eisenoxydsalz mit kochendem Wasser aus. In der filtrirten Auflösung fällt man das Kobaltoxyd durch Kalihydrat auf die gewöhnliche Weise. — Um das Eisenoxyd als solches bestimmen zu können, kann man es auf dem Filtrum mit Ammoniak übergiefsen, wodurch es nach erfolgter Auswaschung von aller Säure befreit wird.

Die Anwesenheit der Salpetersäure mufs bei dieser Trennungsart vermieden werden, weil das basisch salpe-

ersaure Eisenoxyd löslicher ist, als andere basische Eienoxydsalze. — Die Trennung der Oxyde kann auch urch Ammoniak bewerkstelligt werden; man kann indesen dann nicht bei Anwesenheit von Ammoniak das Koaltoxyd in der filtrirten Flüssigkeit durch Kalihydratuflösung fällen.

### Zu Seite 147.

Auch vermittelst kohlensaurer Baryterde lassen sich, ach Sander, Wismuthoxyd und Bleioxyd nicht von inander scheiden.

### Zu Seite 157.

Die Trennung des Wismuthoxyds vom Kupferoxyd elingt, nach Sander, nicht vermittelst kohlensaurer Baryterde.

### Zu Seite 166.

Nach Döbereiner kann Silberoxyd vom Kupferxyd auch durch ameisensaures Alkali aus einer gehörig erdünnten salpetersauren Auflösung beider Oxyde gechieden werden. Man erwärmt das Ganze so lange, bis eine Kohlensäure sich mehr entwickelt, wodurch das Sileroxyd sich zu metallischem Silber reducirt, das abgechieden wird. Das Kupferoxyd bleibt aufgelöst.

### Zu Seite 245.

Auch zur Analyse einer Legirung von Zinn und Kufer (Kanonenmetall, Bronze) bedient sich Sobrero *Annales de Chimie et de Physique, T. LXI. p.* 171.) es trocknen Chlors, welches er über eine gewogene Ienge der Verbindung leitet; es erzeugt sich flüchtiges innchlorid, und Chlorkupfer bleibt zurück.

### Zu Seite 264.

Man hört, wenn man Schwefelantimon durch Wasserstoffgas in metallisches Antimon verwandeln will, mit dem Erhitzen auf, wenn man entweder keinen Geruch von schweflichter Säure in dem angezündeten, wegströmenden Wasserstoffgase mehr bemerkt, oder besser, wenn ein Glasstab mit Ammoniak befeuchtet, und in einiger Entfernung über die Flamme des wegströmenden Wasserstoffgases gehalten, keine weifse Nebel erzeugt.

### Zu Seite 302.

Von dem durch Schwefelwasserstoff gefällten Schwefelarsenik setzt sich ein kleiner Theil so fest an die Wände des Gefäfses und an die Glasröhre, durch welche das Gas in die Flüssigkeit geleitet worden ist, dafs es durch keine mechanische Mittel davon zu trennen ist. Man löst es aber leicht durch einige Tropfen von Ammoniak auf; diese Auflösung setzt man zu der sauren Flüssigkeit, durch welche diese kleine Menge des aufgelösten Schwefelarseniks gefällt wird. Ist in der Auflösung Kobaltoxyd aufgelöst, so wendet man statt des Ammoniaks eine Auflösung von kohlensaurem Natron an, um die kleinen Mengen des Schwefelarseniks aufzulösen, da das Kobaltoxyd nicht vollständig durch Kali aus einer Auflösung gefällt werden kann, welche Ammoniak enthält (S. 118.).

### Zu Seite 373.

Ein in diesen Analysen Ungeübter thut am besten, wenn er das Steigen der Flüssigkeit der Flasche in die Kugel vermeiden will, die Mündung der Glasröhre bis auf einige Linien aus der Flüssigkeit herauszuziehen, wenn diese Neigung zum Steigen hat.

## Zu Seite 384.

Um die schweflichte Säure in Gasform zu bestim-
n, kann man sich des braunen Bleisuperoxyds bedie-
n, welches jene Säure, indem sie dieselbe in Schwe-
säure verwandelt und schwefelsaures Bleioxyd gebil-
t wird, vollständig absorbirt. Durch die Raumvermin-
rung des absorbirten schweflichtsauren Gases bestimmt
n die Menge desselben. Man kann das Bleisuperoxyd
ein kleines Gläschen legen, und dasselbe mit Hand-
huhleder überbinden, worauf man an einem eisernen
laviersaitendraht das Gläschen in das Gefäfs mit schwef-
htsaurem Gase durch das Quecksilber bringt. Ist das
eisuperoxyd gewogen, so kann man auch durch die
ewichtszunahme die Menge der schweflichten Säure be-
mmen. — Dafs das schweflichtsaure Gas durch Borax
sorbirt, und von andern Gasarten, namentlich vom Koh-
nsäuregase, getrennt werden kann, ist S. 693. angegeben
orden. Die Methode von Gay-Lussac, der Tren-
ng des Schwefelwasserstoffgases vom Kohlensäuregase,
e S. 692. erwähnt worden ist, kann auch mit gleichem
folge zur Trennung des Kohlensäuregases vom Gase
r schweflichten Säure angewandt werden.

## Zu Seite 444.

Die kleine Menge der Talkerde, welche, bei der Un-
rsuchung kieselsäurehaltiger Substanzen vermittelst Am-
oniak, gemeinschaftlich mit Thonerde und Eisenoxyd
fällt worden ist, bestimmt man besser für sich allein
s phosphorsaure Talkerde, indem man sie aus der vom
rnsteinsauren Eisenoxyd getrennten Flüssigkeit durch
ne Auflösung von phosphorsaurem Natron mit einem
usatze von Ammoniak fällt. Es ist nicht gut, diese Flüs-
gkeit mit der zu vermischen, welche vom oxalsauren
alk abfiltrirt wird.

## Zu Seite 462.

Man bestimmt in diesem Falle die Menge der Phosphorsäure besser, wenn man die Flüssigkeit durch Essigsäure sauer macht, und, nachdem die Kohlensäure gänzlich entwichen ist, eine Auflösung von essigsaurem Bleioxyd hinzufügt. In dem gefällten phosphorsauren Bleioxyd mufs noch die Menge der Phosphorsäure bestimmt werden (S. 401.).

## Zu Seite 559.

Das Chlorsilber kann indessen noch nach einer anderen Methode analysirt werden. Man legt, wenn dasselbe im geschmolzenen Zustande vorhanden ist, ein Stück reines Eisen oder Zink auf dasselbe, und giefst sodann Wasser auf das Ganze, worauf nach einiger Zeit sich Eisenchlorür oder Chlorzink aufgelöst, und das Chlorsilber sich in metallisches Silber verwandelt hat. Einige Tropfen sehr verdünnter Schwefelsäure befördern die Reduction, und verhindern, dafs das Eisenchlorür durch den Zutritt der Luft einen unlöslichen Eisenoxydniederschlag fallen läfst. Nicht geschmolzenes, sondern im Wasser fein zertheiltes Chlorsilber wird auf dieselbe Weise behandelt; ein Streifen blankes Eisenblech oder eine Zinkstange werden in das Gemenge gestellt. — Nach der Reduction kann das vom überschüssigen Eisen oder Zink getrennte Silber ausgewaschen und gewogen werden; die Auflösung wird durch Salpetersäure sauer gemacht, und durch eine salpetersaure Silberoxydauflösung das aufgelöste Chlor als Chlorsilber gefällt.

## Zu Seite 578.

Eine andere Methode, Jod vom Chlor (so wie auch vom Brom) in den im Wasser auflöslichen Verbindungen zu trennen, ist, nach Balard's und Soubeiran's Vorschlag (*Journal de Pharmacie*, 1828, *p.* 421.), die

das Jod in Kupferjodür zu verwandeln. Dieses ist im Wasser unlöslich, während das zugleich entstehende Kupferchlorid im Wasser auflöslich ist. Versetzt man eine im Wasser auflösliche Jodverbindung, z. B. Jodkalium oder Jodnatrium, mit einer Auflösung von schwefelsaurem Kupferoxyd, so wird dadurch kein Kupferjodid gebildet, da dieses nicht zu existiren scheint; es bildet sich nur unlösliches Kupferjodür, und die Hälfte des Jods wird frei und bleibt in der Flüssigkeit aufgelöst, wodurch diese braun gefärbt wird. Um alles Jod vollständig als Kupferjodür zu fällen, fällt man, nach Berzelius Vorschlag (Poggendorff's Annalen, Band XII. S. 604.), das aufgelöste Jodmetall mit einer Auflösung von einem Theile krystallisirten schwefelsauren Kupferoxyds und $2\frac{1}{4}$ Th. krystallisirten schwefelsauren Eisenoxyduls. — Das erhaltene unlösliche Kupferjodür wird abfiltrirt und ausgewaschen, man trocknet es, bestimmt dessen Gewicht, und berechnet daraus den Jodgehalt nach den Tabellen. Da die Chlorverbindung unzersetzt bleibt, so kann man in der vom Kupferjodür abfiltrirten Flüssigkeit die Menge des Chlors vermittelst salpetersauren Silberoxyds bestimmen.

Nach Sarphat (*Commentatio de Jodio Lugdini. Batav.* 1835.) ist indessen das so gefällte Kupferjodür immer eisenhaltig, wodurch das Resultat unrichtig wird. Man kann indessen das Jod aus der Auflösung eines Jodmetalles vollständig als Kupferjodür fällen, wenn man sich dazu einer Auflösung des Kupferchlorürs in Chlorwasserstoffsäure bedient. Man bereitet sich diese, wenn man Kupferchlorid glüht, bis kein Chlor mehr entweicht, die geglühte Masse in Chlorwasserstoffsäure löst, die braune Auflösung in eine Flasche bringt, worin sich reine Kupferfeilspähne befinden, und diese verschliefst, wodurch die Auflösung sich entfärbt. Zum Gebrauche mischt man einen Theil der Auflösung mit 12 Theilen Wasser, und setzt so viel Chlorwasserstoffsäure hinzu,

setzt und

# Anhang.

Im Folgenden ist ganz kurz der Gang angegeben worden, der bei der chemischen Analyse einiger weniger, nicht vielfach zusammengesetzter, häufig vorkommender Substanzen einzuschlagen ist. Es ist dies für Anfänger geschehen, welche nicht Gelegenheit haben, die ersten analytischen Untersuchungen unter der Aufsicht von erfahrenen Chemikern auszuführen, und welche, nach Erlangung allgemeiner chemischer Kenntnisse, nur nach der Anleitung dieses Handbuches, oder ähnlicher Werke, die Bestandtheile in Substanzen, die sie vorher einer qualitativen Analyse unterworfen haben, quantitativ bestimmen wollen. Für diese ist es nothwendig, zur ersten Uebung die Bestandtheile in einigen nicht vielfach zusammengesetzten Substanzen zu bestimmen, wie die sind, die ich im Folgenden gewählt habe. Wollen sie darauf zur Analyse von mehr zusammengesetzten Körpern übergehen, so werden sie sich so viel Uebung und Umsicht erworben haben, dafs sie bei diesen den besten Gang der Untersuchung mit Benutzung dieses Handbuches selbst zu wählen im Stande sind.

## Schwefelsaures Eisenoxydul mit Wasser. — Eisenvitriol.

Eine gewogene Menge des Salzes wird in wenigem Wasser aufgelöst, Salpetersäure hinzugefügt, und das Ganze erwärmt (S. 75.). Durch Ammoniak wird darauf aus der mit Wasser verdünnten Auflösung das Eisenoxyd gefällt (S. 75.), und aus dem Gewichte desselben das des Eisenoxyduls berechnet. Die abfiltrirte Flüssigkeit wird durch Chlorwasserstoffsäure sauer gemacht (S. 376.), und die saure Flüssigkeit mit einer Auflösung

von Chlorbaryum versetzt. Aus der erhaltenen Menge der schwefelsauren Baryterde berechnet man die Menge der Schwefelsäure.

Die Menge des Krystallisationswassers erfährt man durch den Verlust (S. 600.), oder in einer zweiten Menge nach der S. 598. angeführten Methode.

## Schwefelsaures Kupferoxyd mit Wasser. — Kupfervitriol.

Es ist am vortheilhaftesten, wenn man Ueberfluſs an Material hat, die drei Bestandtheile des Salzes in drei verschiedenen Mengen zu finden.

Die eine Menge dient zur Bestimmung des Krystallisationswassers (S. 597.).

Die zweite Menge wird im Wasser aufgelöst, die Auflösung mit einigen Tropfen Chlorwasserstoffsäure versetzt (S. 376.), und eine Auflösung von Chlorbaryum hinzugefügt, um aus der Menge des erhaltenen schwefelsauren Baryts die Menge der Schwefelsäure zu berechnen.

Die Auflösung der dritten Menge wird mit Kaliauflösung versetzt und das Kupferoxyd heiſs gefällt (S. 154.).

Hat man Mangel an Material, so wird in ein und derselben Menge zuerst das Krystallwasser bestimmt, die Auflösung des wasserfreien Salzes mit etwas Chlorwasserstoffsäure sauer gemacht und mit einer Auflösung von Chlorbaryum versetzt. Aus der von der schwefelsauren Baryterde abfiltrirten Flüssigkeit wird vermittelst verdünnter Schwefelsäure die überschüssig zugesetzte Baryterde abgeschieden (S. 376.), und darauf durch Kalihydrat das Kupferoxyd gefällt.

Kann man ein Kalihydrat anwenden, das keine Spur von schwefelsaurem Kali enthält, so kann man die Untersuchung auf die Weise einfacher durchführen, daſs man nach der Bestimmung des Wassers die Auflösung des Salzes durch Kalihydrat fällt, die vom Kupferoxyd

abfiltrirte Flüssigkeit durch Chlorwasserstoffsäure sauer macht, und dann zur Bestimmung der Schwefelsäure eine Auflösung von Chlorbaryum hinzufügt.

Schwefelsaures Eisenoxydul, gemengt mit schwefelsaurem Kupferoxyd, schwefelsaurem Zinkoxyd und schwefelsaurer Talkerde. — Eine Salzmengung, wie sie bisweilen bei der Bereitung des Eisenvitriols erhalten wird.

Die Auflösung einer gewogenen Menge des Salzes wird durch einige Tropfen Chlorwasserstoffsäure sauer gemacht und mit einer Auflösung von Chlorbaryum versetzt, um die Menge der Schwefelsäure zu bestimmen (S. 376.). Aus der abfiltrirten Flüssigkeit wird die überschüssige Baryterde durch Schwefelsäure geschieden. Man leitet sodann durch die filtrirte Flüssigkeit, die wegen des Zinkoxydgehalts ziemlich sauer sein mufs (S. 163.), einen Strom von Schwefelwasserstoffgas, um das Kupferoxyd als Schwefelkupfer zu fällen (S. 159.), das in Kupferoxyd verwandelt wird (S. 161.). Die filtrirte Flüssigkeit wird so lange mäfsig erwärmt, bis sie nicht mehr nach Schwefelwasserstoffgas riecht; sie wird darauf mit Salpetersäure behandelt (S. 75.), darauf mit Ammoniak gesättigt, und das Eisenoxyd als bernsteinsaures Eisenoxyd gefällt (S. 79.). Die abfiltrirte Flüssigkeit wird mit Schwefelwasserstoff-Ammoniak versetzt, wodurch Schwefelzink gefällt wird (S. 106.), das in Zinkoxyd verwandelt wird (S. 107.). In der davon getrennten Flüssigkeit wird das Schwefelwasserstoff-Ammoniak zerstört (S. 113.), und darauf die Talkerde ihrer Menge nach bestimmt (S. 27.).

### Schwefelkupfer mit Schwefeleisen. — Kupferkies.

Derselbe wird fein gerieben, und eine gewogene Menge desselben in einem Kölbchen mit Königswasser

57 *

behandelt (S. 349.). Wenn sich der Schwefel mit einer gelben Farbe abgeschieden hat (S. 350.), wird derselbe abgesondert, dem Gewichte nach bestimmt und verbrannt, um zu sehen, ob er rein war (S. 350.). Aus der vom Schwefel abgesonderten Flüssigkeit wird mit Chlorbaryum schwefelsaure Baryterde gefällt (S. 346.), und darauf der Ueberschufs des hinzugesetzten Barytsalzes durch Schwefelsäure abgesondert (S. 349.). Man trennt darauf das Kupferoxyd vom Eisenoxyd durch Schwefelwasserstoffgas (S. 159.), verwandelt das Schwefelkupfer in Kupferoxyd (S. 161.), und berechnet daraus die Menge des Kupfers. In der vom Schwefelkupfer getrennten Flüssigkeit wird, nachdem sie vom überschüssigen Schwefelwasserstoff befreit worden ist, das Eisenoxydul in Oxyd durch Erhitzung mit Salpetersäure verwandelt (S. 75.), dasselbe durch Ammoniak gefällt, und aus ihm der Gehalt an Eisen berechnet.

Hat man Ueberflufs an Material, so erleichtert man sich die Analyse, wenn man aus einer gewogenen Menge des Kupferkieses blofs die Menge des Schwefels, und aus einer andern die Mengen des Kupfers und des Eisens bestimmt. Man behandelt beide auf dieselbe Weise mit Königswasser; die oxydirte Flüssigkeit der zweiten Menge wird nach Absonderung des Schwefels sogleich mit Schwefelwasserstoffgas behandelt.

### Schwefelsaures Kali, schwefelsaure Thonerde und Krystallisationswasser. — Alaun.

In einer gewogenen gepulverten Menge des Salzes bestimmt man die Menge des Krystallisationswassers durch Glühen mit Bleioxyd (S. 600.). — In der Auflösung einer andern Menge des Salzes fällt man durch eine Auflösung von kohlensaurem Ammoniak die Thonerde (S. 43.) und bestimmt in der davon abfiltrirten Flüssigkeit das Kali als schwefelsaures Kali (S. 52.). Zu der Auflösung einer dritten Menge setzt man eine Auflösung von Chlor-

baryum, nachdem man sie mit etwas Chlorwasserstoffsäure sauer gemacht hat, um die Menge der Schwefelsäure zu finden (S. 376.).

Schwefelsaures Kali, schwefelsaures Ammoniak, schwefelsaure Thonerde mit Krystallisationswasser. — Eine Art von Alaun, wie sie im Handel vorkommen kann.

Man bestimmt in einer gewogenen gepulverten Menge des Salzes die gemeinschaftliche Menge des Krystallisationswassers und des Ammoniaks durch Glühen mit Bleioxyd (S. 600.).

In der Auflösung einer zweiten gewogenen Menge des Salzes fällt man durch eine Auflösung von Chlorbaryum, nachdem man sie sauer gemacht hat, die Schwefelsäure als schwefelsaure Baryterde (S. 376.).

Zu der Auflösung einer dritten Menge des Salzes setzt man eine Auflösung von Platinchlorid, dampft die Flüssigkeit sehr vorsichtig, und bei der geringsten Hitze beinahe bis zur Trocknifs ab, und behandelt die trockene Masse mit Alkohol (S. 4.). Die sich ausscheidenden Doppelsalze von Platinchlorid mit Chlorkalium und Chlorwasserstoff-Ammoniak (S. 4. und 675.) werden auf einem gewogenen Filtrum filtrirt, ihrem Gewichte nach bestimmt, darauf geglüht (S. 5. und 676.), aus dem geglühten Rückstande das Chlorkalium durch Wasser ausgezogen, seinem Gewichte nach bestimmt, und die Menge des Ammoniaks berechnet. Man kann die Doppelsalze auch auf einem nicht gewogenen Filtrum filtriren und glühen, die geglühte Masse mit Wasser behandeln (S. 5.), aus dem erhaltenen Chlorkalium die Menge des Kali's, und aus dem erhaltenen Platin die Menge des Kali's und des Ammoniaks bestimmen, welche man von der gemeinschaftlichen Menge des Ammoniaks und des Wassers abzieht, um die Menge des letztern zu finden.

Zu der Auflösung einer vierten Menge des Salzes

setzt man eine Auflösung von kohlensaurem Ammoniak, um die Thonerde zu fällen.

Hat man nur eine geringe Menge des Salzes zur Untersuchung, so wird in einer Quantität die Menge der Schwefelsäure und der Thonerde gemeinschaftlich bestimmt, indem man aus der Auflösung derselben die Thonerde durch kohlensaures Ammoniak niederschlägt, die abfiltrirte Flüssigkeit durch Chlorwasserstoffsäure sauer macht, und aus ihr durch eine Auflösung von Chlorbaryum die Schwefelsäure fällt.

### Eine Legirung aus Kupfer, Zink, mit Zinn, Blei und Eisen. — Messing, Bronze.

Man löst eine gewogene Menge des Messings in Salpetersäure in der Wärme auf; aus der Auflösung scheidet sich durch die Ruhe bisweilen, nicht immer, eine kleine Menge von Zinnoxyd ab, dessen Menge bestimmt wird (S. 240.). Zu der abfiltrirten mit Wasser verdünnten Flüssigkeit setzt man etwas Schwefelsäure, und läßt sie längere Zeit stehen, wodurch sich etwas schwefelsaures Bleioxyd absondert, aus dessen Gewicht man die Menge des Bleies bestimmt. Durch die abgesonderte Flüssigkeit wird ein Strom von Schwefelwasserstoffgas geleitet, um das Kupfer als Schwefelkupfer zu fällen; doch ist es nöthig, zuvor zu der Flüssigkeit Schwefelsäure oder Chlorwasserstoffsäure zu setzen, damit durch die Einwirkung des Schwefelwasserstoffs kein Schwefelzink gefällt wird (S. 163.). Das Schwefelkupfer verwandelt man in Kupferoxyd (S. 161.), und berechnet daraus die Menge des Kupfers. Die vom Schwefelkupfer gesonderte Auflösung wird durch Abdampfen concentrirt; ist daraus der Geruch von Schwefelwasserstoff verschwunden, so fällt man das Zinkoxyd durch kohlensaures Alkali (S. 105.) und berechnet daraus die Menge des Zinks.

Das Zinkoxyd kann etwas Eisenoxyd enthalten, das

›n ihm durch kohlensaure Kalkerde getrennt werden
ınn (S. 108.).

Auf ähnliche Weise geschieht die Analyse der Bronze
ıd anderer Legirungen des Zinnes und des Kupfers, in
elchem kleine Quantitäten von Eisen, Zink und Blei
ıthalten sein können.

# Register.

Gedruckt bei A. W. Scha



















